



FACULTEIT WETENSCHAPPEN  
VAKGROEP ANALYTISCHE CHEMIE

## MESURE DE pH EN SOLUTIONS AQUEUSES DE HAUTE FORCE IONIQUE

---

**Jean de Dieu HAKUZIMANA**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de  
Docteur en Sciences : Chimie  
**Année Académique 2002-2003**

**Promoteur** : Pr.Dr. H.P. Thun  
**Copromoteur** : Pr.Dr. A. Adriaens

## **Remerciements**

*Ce mot de remerciement s'adresse pour commencer au professeur Harry Paul Thun qui a dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêts et d'énergie. Pour toute l'attention qu'il m'a toujours prêtée au cours de nos nombreux entretiens et pour tout ce qu'il a pu faire pour l'accomplissement de ce travail, je lui témoigne ici ma profonde gratitude. Je remercie aussi le professeur Annemie Adriaens qui a codirigé cette thèse.*

*Je remercie la FONCABA pour le support qu'elle m'a continuellement accordé.*

*Ma reconnaissance est exprimée au professeur Eduard Temmerman responsable de l'unité "elektrochemie" du laboratoire de chimie analytique de l'"universiteit Gent". Je le remercie de sa disponibilité et pour tous les moyens matériels et financiers que le laboratoire a mis à ma disposition tout au long de ma formation.*

*Je ne manquerais pas de remercier les collègues doctorants de l'unité "elektrochemie" pour tout ce qu'ils ont fait pour m'intégrer dans le groupe et pour toutes les joies que nous avons pu partager, tous mes remerciements fraternels.*

*A tous les membres du personnel de laboratoire j'adresse mes remerciements les plus sincères pour leur disponibilité.*

*Je remercie du fond de mon cœur mon fils Anthony pour les émotions données, ma femme Marguerite, mes parents et tous les membres de ma famille pour leur soutien indéfectible. Je leur dédie ce travail.*

*Jean de Dieu Hakuzimana*

## **TABLE DES MATIERES**

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I. Partie théorique</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Eau comme solvant</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Solutions aqueuses électrolytiques</b>	<b>7</b>
1.2.1 Solutions simples	7
1.2.1.1 Etat du soluté en solution	7
1.2.1.2 Force ionique d'une solution	8
1.2.1.3 Coefficient d'activité d'un électrolyte en solution	9
1.2.1.4 Relation de Gibbs – Duhem	10
1.2.1.5 Théorie de Debye – Hückel	11
1.2.1.6 Extension de la théorie de Debye – Hückel	14
1.2.1.7 Hydratation des ions et équation de Robinson et Stokes	15
1.2.1.8 Coefficients d'activité individuels des ions d'un électrolyte en solutions simples à basse force ionique	17
1.2.1.9 Coefficients d'activité individuels des ions d'un électrolyte en solutions simples à haute force ionique	18
1.2.2 Solutions binaires	20
1.2.2.1 Théorie de Guggenheim sur les mélanges d'électrolyte en solution	20
1.2.2.2 Systèmes binaires d'électrolytes en solution à force ionique constante	22
1.2.2.3 Coefficient osmotique d'une solution de mélange d'électrolytes	23
1.2.2.4 Coefficients d'activité individuels des ions d'un électrolyte en solution binaire de grande force ionique	24
<b>1.3 Force électromotrice et cellule électrochimique</b>	<b>27</b>
1.3.1 Potentiel chimique et équation de Nernst	27
1.3.2 Potentiel standard d'une cellule électrochimique	32

1.3.3	<i>Déduction des coefficients d'activité des mesures potentiométriques</i>	33
1.4	<b>Le pH</b>	34
1.4.1.	<i>Notions d'acide et de base</i>	34
1.4.1.1.	<i>Définitions</i>	34
1.4.1.2.	<i>Activité des protons en solution aqueuse</i>	35
1.4.2.	<i>Echelle de pH</i>	36
1.4.2.1.	<i>Solutions tampon et standard</i>	36
1.4.2.2.	<i>Solutions standard primaires</i>	37
1.4.2.3.	<i>Solutions standard secondaires</i>	41
1.4.2.4.	<i>Solutions standard à usage technique</i>	42
1.4.2.5.	<i>Définition opérationnelle de pH</i>	43
1.4.2.6.	<i>Echelle opérationnelle du NIST et de BSI</i>	44
1.4.3	<i>Détermination potentiométrique de pH</i>	44
1.4.3.1	<i>Electrodes de verre de pH</i>	44
1.4.3.2	<i>Calibrage d'une électrode de verre de pH combinée</i>	47
<b>II.</b>	<b>Partie expérimentale</b>	49
2.1	<b>Appareillage et réactifs</b>	49
2.1.1	<i>Appareillage</i>	49
2.1.2	<i>Réactifs</i>	49
2.2	<b>Les mesures préliminaires</b>	52
2.2.1	<i>Standardisation des solutions de HCl et de HNO<sub>3</sub></i>	52
2.2.2	<i>Mesures densitométriques</i>	52
2.2.2.1	<i>Calibrage du densitomètre</i>	54
2.2.2.2	<i>Mesures de densité des solutions</i>	54
2.3	<b>Calculs théoriques de pH</b>	57
2.3.1	<i>Paramètres théoriques</i>	58

<b>2.4 Etude potentiométrique des solutions</b>	<b>62</b>
2.4.1 Propriétés de l'électrode de verre de pH combiné (CGE)	62
2.4.1.1 Stabilité et reproductibilité de la CGE	62
2.4.1.2 Potentiel drift de la CGE	63
2.4.1.3 Calibrage de la CGE	64
2.4.1.4 Potentiel normal apparent de la CGE	66
2.4.2 Etude comparative des deux pH mètres	67
2.4.3 Titrages potentiométriques des solutions binaires (HCl, KCl), (HCl, KNO <sub>3</sub> ) et (HNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> ) à force ionique constante	68
2.4.4 Solutions binaires (HCl, KCl)	69
2.4.4.1 Etude potentiométrique des solutions binaires (HCl, KCl)	69
2.4.4.2 Résultats	71
2.4.4.3 Discussion	76
2.4.5 Echelle opérationnelle à "force ionique adaptée"	78
2.4.5.1 Réalisation	78
2.4.5.2 Résultats	82
2.4.5.3 Discussion	84
2.4.6 Solutions binaires (HCl, KNO <sub>3</sub> ) et (HNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> )	85
2.4.6.1 Approche théorique	85
2.4.6.2 Résultats pour les solutions (HCl, KNO <sub>3</sub> )	88
2.4.6.3 Résultats pour les solutions (HNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> )	93
2.4.6.4 Discussion	98
<b>2.5 Appréciation d'incertitudes</b>	<b>99</b>
2.5.1. Généralités	99
2.5.2. Identification des sources d'incertitude et leur évaluation	101
2.5.2.1 Valeurs calculées $pH_{ex}$ et $pH_{RB}$	101
2.5.2.2 Valeurs observées $pH_{ob2}$ , $pH_{ob3}$ et $pH_{ob2(l)}$	106

<b>2.6</b>	<b><i>Déduction des coefficients d'activité du proton des mesures de pH</i></b>	<b>117</b>
2.6.1.	<i>Coefficients d'activité des protons pour les solutions binaire (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>)</i>	117
2.6.2.	<i>Discussion</i>	120
<b>2.7</b>	<b><i>Conclusion</i></b>	<b>121</b>
<b>III.</b>	<b><i>Résumé et Conclusion générale</i></b>	<b>122</b>
<b>IV.</b>	<b><i>Summary and general conclusion</i></b>	<b>126</b>
	<b><i>Références bibliographiques</i></b>	<b>129</b>

## Symboles de A à Z

Symbole	Nom	Unité
$a$	activité	$\text{mole.L}^{-1} / \text{mole.kg}^{-1}$
$a^\circ$	activité standard	$1 \text{ mole.L}^{-1} / \text{mole.kg}^{-1}$
$a_i$	rayon ionique (équation de Debye-Hückel)	pm
$a_i^\circ$	rayon ionique de l'espèce hydratée	pm
$a_w$	activité de l'eau	$\text{mole.L}^{-1} / \text{mole.kg}^{-1}$
A	constante de Debye- Hückel	$T^{-3/2}(\text{L.mole}^{-1})^{1/2}$
$A_1, A_2, A_3$	coefficient de l'équation polynomiale du coefficient osmotique	
$b$	constante de l'équation étendue de	
B	constante de l'équation de Debye-Hückel  Debye- Hückel	$T^{-1/2}(\text{L.mole}^{-1})^{1/2} \text{ cm}^{-1}$
$c$	concentration molaire	$\text{mole.L}^{-1}$
$c_i^\circ$	concentration molaire standard	$1 \text{ mole.L}^{-1}$
$d$	densité d'une solution	$\text{g.cm}^{-3}$
$d_0$	densité du solvant	$\text{g.cm}^{-3}$
$e$	charge électronique	$1.602.10^{-19} \text{ C}$
E	différence de potentiel d'une cellule électrochimique	V
$E^\circ$	potentiel standard d'une électrode	V
$E_j$	potentiel de jonction	V
$dE_j$	différence de potentiel de jonction	V
$E^\circ_{\text{GE}}$	potentiel normal de l'électrode de verre	V
$E^\circ_{\text{SGE}}$	potentiel normal d'une simple électrode de verre	V

Symbole	Nom	Unité
$E^{\circ}_{CGE}$	potentiel normal apparent de l'électrode de verre de pH combinée	V
$E_{j \text{ effect.}}$	potentiel de jonction effectif	V
$E_{is}$	potentiel iso de l'électrode	V
F	constante de Faraday	96 485 C.mole <sup>-1</sup>
$f$	coefficient d'activité (fraction molaire)	
$f'$	coefficient d'activité (fraction molaire) d'une espèce hydratée	
$f_{\pm}$	coefficient moyen d'activité (fraction molaire)	
$f$	fréquence naturelle du densitomètre	Hz
G	énergie libre	J
$G^{\circ}$	énergie libre standard	J
$\bar{G}$	énergie libre moyenne	
$\Delta G$	variation de l'énergie libre	J
$h$	nombre d'hydratation	
$h_1$	nombre d'hydratation cationique	
$h_2$	nombre d'hydratation anionique	
I	force ionique	mole.L <sup>-1</sup> / mole.kg <sup>-1</sup>
$I_C$	force ionique molaire	mole.L <sup>-1</sup>
$k_i$	conductivité électrolytique	S.cm <sup>-1</sup>
k	constante de Boltzmann	$1.38 \times 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup>
$k$	pente idéale ou potentiel de Nernst d'une électrode	59.16 V/ $\Delta$ pH (25°C)
$k'$	pente de l'électrode de verre de pH combinée	mV/ $\Delta$ pH



Symbole	Nom	Unité
$k'_1$	<p>pende de l'électrode de verre de pH</p> <p>combinée (calibration à 2 points)</p>	mV/ $\Delta$ pH
$k'_2$	<p>pende de l'électrode de verre de pH</p> <p>combinée (calibration à 3 points)</p>	mV/ $\Delta$ pH
$K_a$	constante d'acidité	
$k_d$	constante caractéristique du densitomètre	
$k$	“coverage factor ”	
$m$	concentration molale	mole.kg <sup>-1</sup>
$m^\circ$	concentration molale standard	1 mole.kg <sup>-1</sup>
$m'$	concentration molale d'eau non liée	mole.kg <sup>-1</sup>
$M$	masse moléculaire	g.mole <sup>-1</sup>
$n$	nombre de moles	mole
$N$	nombre d'Avogadro	$6.02252 \times 10^{23}$ .mole <sup>-1</sup>
$n_d$	nombre de dilutions	
pH	valeur de pH	
pH <sub>S</sub>	valeur de pH d'une solution standard	
$P$	pression	Pa
pC <sub>H</sub>	-log C <sub>H</sub>	
$pa_H$	valeur théorique de pH	
pH <sub>OS</sub>	valeur de pH d'une solution standard opérationnelle	
pH <sub>SS</sub>	valeur de pH d'une solution standard secondaire	
pH <sub>ex</sub>	valeur de pH calculé à partir du potentiel.	
pH <sub>T</sub>	valeur de pH théorique obtenu par approximation	
pH <sub>RB</sub>	valeur de pH théorique obtenu via la théorie de Robinson et Bates	

Symbole	Nom	Unité
$pH_{ob2}$	valeur de pH mesuré après calibration avec 2 solutions standard	
$pH_{ob2(l)}$	valeur de pH mesuré après calibration avec 2 solutions standard à “force ionique adaptée”	
$pH_{ob3}$	valeur de pH mesuré après calibration avec 3 solutions standard	
$dpH$	différence de pH	
$\delta pH_m$	terme additionnelle dans le calcul d’incertitude sur le pH	
$pH_{is}$	valeur de pH iso d’une électrode	
$R$	constante des gaz parfaits	$8.3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$
$S$	nombre de mole d’eau (théorie d’hydratation)	mole
$T$	température absolue	K
$T_i$	nombre de transport	
$T$	période	s
$\Delta t$	variation de température	C
$U_{\pm}$	mobilité ionique	$\text{cm}^2 (\text{S.V})^{-1}$
$U$	incertitude	
$U_C$	incertitude combinée	
$dV$	variation de volume	
$x$	fraction molaire (molale)	%
$X$	$\sqrt{m}$ (expression du coefficient osmotique)	$(\text{mole.kg}^{-1})^{1/2}$
$y$	coefficient d’activité molaire	
$y_{\pm}$	coefficient d’activité molaire moyen	
$Z_i$	nombre de charge ionique	
$Z_+, Z_-$	nombre de charge cationique, anionique	

## ***Symboles de $\alpha$ à $\omega$***

Symbole	Nom	Unité
$\alpha$	angle H-O-H dans la molécule d'eau	rad
$\alpha'$	angle H-O-H dans le cluster d'eau	rad
$\alpha_i$	coefficient de proportionnalité de Harned	
$\alpha_{i(0)}$	coefficient de proportionnalité de Harned de l'électrolyte i dans un mélange binaire quand la concentration de l'autre tend vers 0	
$\alpha$	coefficient de température	K <sup>-1</sup>
$\beta$	coefficient de proportionnalité de Harned	
$\beta_t$	capacité tampon	mole.L <sup>-1</sup>
$\gamma$	coefficient d'activité molale	
$\gamma_{\pm}$	coefficient d'activité molale moyen	
$\gamma_{0(B)}$	coefficient d'activité molale d'un électrolyte B dans un mélange d'électrolytes lorsque sa concentration tend vers 0	
$\gamma_{B(0)}$	coefficient d'activité molale d'un électrolyte B dans un mélange d'électrolytes lorsque la concentration de l'autre tend vers 0	
$\gamma^p$	coefficient d'activité limite d'un électrolyte	
$\bar{\delta}$	dépression diélectrique molaire	

Symbole	Nom	Unité
$\delta_+, \delta$	dépression diélectrique cationique et anionique	
$\varepsilon$	constante diélectrique	F.m <sup>-1</sup>
$\varepsilon_w$	constante diélectrique d'eau pure	F.m <sup>-1</sup>
$\lambda^\circ$	conductivité limite équivalente	S.cm <sup>2</sup> .mole <sup>-1</sup>
$\mu$	potentiel chimique	J.mole <sup>-1</sup>
$\mu^\circ$	potentiel chimique standard	J.mole <sup>-1</sup>
$\mu'$	potentiel chimique d'espèce hydratée	J.mole <sup>-1</sup>
$\mu^*$	potentiel électrochimique	V
$\nu$	nombre d'espèce ioniques libérées par un électrolyte en solution	mole
$\nu_1, \nu_2$	nombre de cation, d'anion libérés par un électrolyte en solution	mole
$\varphi$	potentiel électrique non mesurable de la phase individuelle dans une cellule électrochimique	V
$\phi$	coefficient osmotique d'une solution	

## ***Introduction***

Les protons jouent un rôle fondamental dans maintes domaines : réactions et procédés chimiques, environnement, santé publique ...

L'activité des ions  $H^+$  constitue une des propriétés fondamentales des solutions rendant du coup le pH le paramètre analytique le plus mesuré en chimie. Il est dès lors très important de pouvoir faire les mesures les plus correctes et les plus reproductibles de pH.

Sørensen introduisit le premier la notion de pH en 1909. Il définissait le pH comme étant le logarithme négatif de la concentration des protons en solution. Plus tard Lewis a introduit la notion d'activité et Debye et Hückel ont développé la théorie moderne sur le comportement des électrolytes en solution en 1923. Sørensen et Linderstrøm se sont alors rendus compte que ce n'était pas la concentration des ions  $H^+$  mais plutôt leur activité c'est-à-dire la façon dont se comportent les protons vis-à-vis de toutes les autres espèces présentes en solution.

Le paramètre pH peut être mesuré potentiométriquement par utilisation d'une cellule électrochimique dont l'une des électrodes est sensible aux ions  $H^+$  telle que l'électrode à hydrogène et dont l'autre électrode sert de référence (exemple l'électrode  $AgCl/Ag$ ). Une telle cellule dite aussi "cellule de Harned" permet de mesurer des pH de façon quasi-thermodynamique, mais elle est peu pratique car les mesures prennent beaucoup de temps et de surcroît les solutions de mesure doivent contenir toujours les ions auxquels est sensible l'électrode de référence.

Une méthode de mesure de pH beaucoup plus facile et pratique a été introduite par Bates et les autres. La méthode dite "opérationnelle" a été adoptée par les institutions de métrologie de part le monde. La mesure opérationnelle de pH se fait après standardisation du système électrode – pH mètre par des solutions "standards" dont les pH ( $pH_S$ ) sont connus. Plusieurs solutions standard qui constituent la base de l'échelle opérationnelle de pH ont été étudiées et leurs  $pH_S$  ont été déterminés en utilisant la cellule de Harned moyennant la convention de Bates et Guggenheim. Suite à cette convention l'échelle opérationnelle précédente ne semble valoir que pour les solutions diluées.

Plusieurs échelles opérationnelles de pH ont été mises au point mais l'échelle du NBS (National Bureau of Standards) devenu NIST (National Institute of Science and Technology) est la plus utilisée actuellement. Avec cette échelle les mesures de pH d'une solution inconnue ne correspondent à l'activité des protons que si leur pH varie entre 3 et 11 et leur force ionique reste inférieure à  $0.1 \text{ mole.L}^{-1}$ .

Actuellement la plupart de mesures sont faites avec des couples électrode de verre/ électrode de référence dotées de jonction liquide (ce sont le plus souvent  $\text{AgX/Ag}$  et  $\text{Hg}_2\text{X}_2/\text{Hg}$  avec X un ion halogénure par exemple). Ces couples d'électrodes sont le plus souvent combinées en une seule unité beaucoup plus maniable dite "électrode de verre de pH combinée". Cette électrode est dotée d'une jonction liquide avec un potentiel de jonction compris dans le potentiel global de l'électrode combinée. Ce potentiel est difficile à évaluer expérimentalement mais peut être minimisé par le choix de la nature et de la concentration de l'électrolyte de référence. Eviter le potentiel de jonction nécessite de mesurer toujours dans des solutions contenant les anions auxquels est sensible la partie référence de l'électrode combinée, exigeant une convention sur l'activité de l'anion de référence dans ce milieu.

Un potentiel de jonction résiduel est donc compris dans la valeur mesurée de  $\text{pH(X)}$  de la solution inconnue. Le potentiel de jonction résiduel est d'autant plus grand que la force ionique et le pH de la solution inconnue sont différents de ceux des solutions standard ayant servi au calibrage du système électrode – pH mètre. Le pH mesuré est d'autant moins thermodynamique que le potentiel de jonction résiduel est important.

La plupart des mesures de pH se font dans des solutions de faible force ionique et de pH compris dans le domaine recommandé par le NIST. Et même pour les pH en dehors de ce domaine, le NIST propose quelques solutions standard dites secondaires. Néanmoins, il existe plusieurs situations dans lesquelles le pH doit être mesuré pour des solutions ne respectant pas les conditions imposées par l'échelle opérationnelle du NIST. De telles solutions sont retrouvées notamment dans le domaine de l'environnement où la pollution de l'air par les gaz tels que le  $\text{SO}_2$ , le  $\text{NO}_2$  ... ne cesse d'augmenter. Ces gaz réagissent dans l'atmosphère pour produire des acides comme le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et le  $\text{HNO}_3$ ; ces

acides se retrouvent dans les gouttelettes des nuages, dans les eaux de pluies, dans de la neige ...

Les précipitations deviennent de plus en plus acides et les dégâts risquent de coûter très chers si aucune mesure n'est prise. L'importance de mesures précises de pH pour ces " solutions aqueuses " est dès lors d'une grande importance.

Certaines eaux souterraines ou de lacs volcaniques peuvent être très acides et contenir des grandes concentrations de différents électrolytes. Pour certaines d'entre elles des pH très bas voire même négatif ont été observés.

Les eaux de mer sont d'habitudes concentrées en sels et certaines d'entre elles peuvent être particulièrement concentrées. Les eaux usées rejetées par l'industrie et par différents milieux hospitaliers etc... peuvent être très riche en électrolytes, surplus des différents procédés chimiques qui augmentent parfois dans des proportions considérables la force ionique de ces eaux. Certaines études fondamentales qui se font à grande force ionique entre autre l'étude de la pollution des eaux usées par des métaux lourds par détermination des constantes de stabilité des complexes formés par ces métaux, nécessitent parfois de pouvoir mesurer le pH avec grande précision. D'autres paramètres thermodynamiques telles que les coefficients d'activité, sont aussi déterminables pour des solutions à grande force ionique par mesure de pH.

Le but principal de ce travail est de contrôler l'utilisabilité de l'échelle opérationnelle de pH habituelle à basse force ionique pour les mesures de pH des solutions de grande force ionique et de grande acidité dans les conditions de mesures d'un laboratoire d'analyse routinière.

Pour arriver à ces mesures, plusieurs solutions aqueuses artificielles simples répondant aux conditions de grande acidité et de grande force ionique ont été préparées. Ces solutions ont des pH variant approximativement entre 0.7 et 3.5 et leurs forces ioniques entre 0.1 et 3 mole.L<sup>-1</sup>. Les solutions de HCl, HNO<sub>3</sub>, KCl et KNO<sub>3</sub> ont été utilisés pour former les solutions binaires (HCl, KCl), (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>). Le HCl ou le HNO<sub>3</sub> ont été choisis notamment pour élever l'acidité des solutions tandis que le KCl ou le KNO<sub>3</sub> servait à augmenter la force ionique des mélanges.

Les mesures ont été effectuées dans les conditions d'un laboratoire de mesures routinières et les électrodes de verre de pH combinées ainsi que les solutions standard habituelles ont été utilisés.

Le calibrage du système électrode – pH mètre a été réalisé avec 2 et 3 standards réalisant respectivement “ une procédure de calibrage à 2 et 3 points ”. La première procédure est recommandée par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) et la seconde par plusieurs auteurs. Les mesures simultanées de pH ont été réalisées après le calibrage à 2 et à 3 points à l'aide de 2 pH mètres dont la comparabilité a été préalablement étudiée.

Des différences de potentiel dans des solutions préparées ont aussi été mesurées et ensuite utilisées pour calculer des valeurs de pH avec les équations de Nernst et de Henderson. Des valeurs de pH entièrement théoriques ont été calculées sur base de la théorie d'hydratation des ions en solutions développée par Robinson et Bates.

Enfin les solutions “standard à force ionique adaptée ” dont la force ionique est similaire à celle des solutions inconnues ont été réalisées notamment pour les plus grandes forces ioniques des solutions de (HCl, KCl). Le système électrode – pH mètre a été calibré à 2 points avec ces nouveaux “standards” et les mesures de pH ont été réalisées pour les mêmes solutions binaires.

Les comparaisons ont été faites entre toutes les valeurs de pH obtenues et certains paramètres tels que les coefficients d'activité du proton en ont été déduits.



## ***I .Partie théorique***

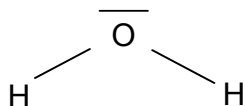
### ***1.1 Eau comme solvant***

L'eau est le liquide le plus répandu de la terre et d'office le solvant le plus utilisé. La cause de la grande solubilité des électrolytes dans l'eau est qu'elle a une grande constante diélectrique ( $\epsilon$ ) due à la nature quadru-polaire de la molécule d'eau et à ses dimensions qui favorisent une structure tétraédrique [1].

*Tableau 1. 1 Constantes diélectriques de quelques solvants [2]*

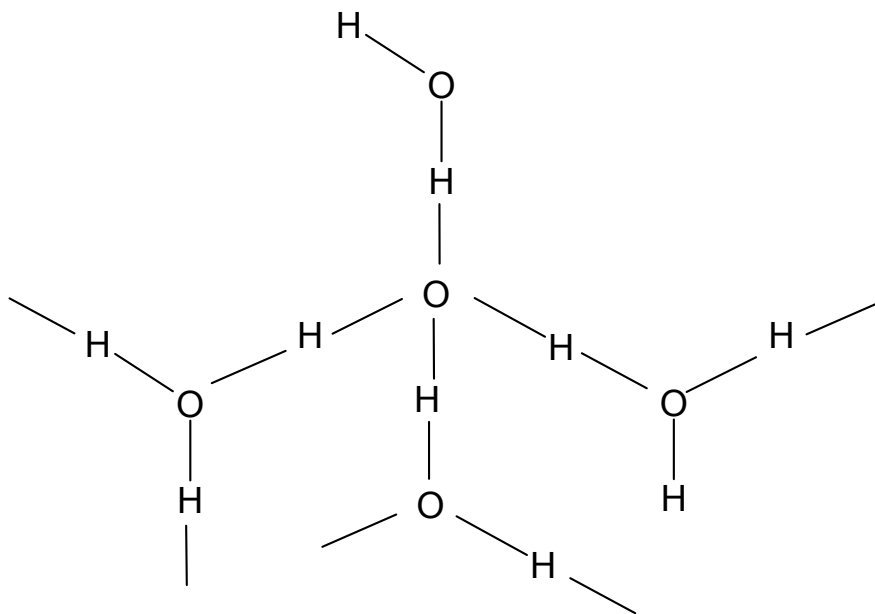
Solvant	$\epsilon$
H <sub>2</sub> O	78
H <sub>3</sub> COH	31
H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OH	26
H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> OH	22
(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> O	5
(H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	5.4
(H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> O	3.4

*Figure 1.1 La structure tétraédrique d'une molécule d'eau.*



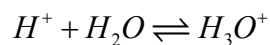
L'angle  $\alpha = 104.5^\circ$  (H-O-H dans la molécule d'eau) crée un moment dipolaire qui favorise la formation des ponts hydrogènes par la molécule d'eau aboutissant à une structure tétraédrique avec l'angle tétraédrique (H-O-H dans le cluster)  $\alpha' = 109.5^\circ$ . Ce genre de structure s'appelle "cluster"

Figure 1.2 Structure tétraédrique d'un cluster d'eau



Les dimensions d'un cluster sont variables et décroissent quand la température augmente, la durée de vie d'un cluster isolé est de l'ordre de 10 à 100 pS

Quand un électrolyte se dissout dans un solvant, par exemple un acide fort dans l'eau, le proton ne peut exister librement en solution, mais réagit avec des molécules d'eau.



Suivant une réaction similaire l'ion  $H_3O^+$  (appelé ion hydronium ou oxonium) s'associe à une autre molécule d'eau et ainsi de suite. On peut compter jusqu'à 8 molécules d'eau autour de l'ion hydronium. Ce phénomène d'association de molécules d'eau autour du proton change la structure originale de l'eau, ce qui peut se remarquer par le changement de la constante diélectrique de l'eau. J.B. Hasted, D. Riston et C.H. Collie dans J.B. Hasted [3] ont trouvé que pour les électrolytes de type 1:1 ; 2:1 ; 3:1 la constante diélectrique de l'eau diminuait linéairement avec la concentration de l'électrolyte dissout selon la relation (1.1.1)

$$\varepsilon = \varepsilon_w + 2\bar{\delta}c \quad (1.1.1)$$

Dans cette équation

$$\bar{\delta} = \frac{\delta_+ + \delta_-}{2} \quad (1.1.2)$$

$\epsilon_W$  est la constante diélectrique de l'eau pure.

$c$  est la concentration de l'électrolyte (moles.L<sup>-1</sup>)

$\delta_+$  et  $\delta_-$  sont des dépressions cationiques et anioniques.

Le proton peut ainsi assez bien bouger à travers les liaisons hydrogènes et ceci se retrouve dans l'extraordinaire mobilité du proton comparée à celle des autres ions monovalents comme cela apparaît dans le tableau 1.2.

*Tableau 1.2. Conductivité limite équivalente ( $\lambda^\circ$ ) de quelques ions monovalents[2]*

Cation	$\lambda^\circ$ (Scm <sup>2</sup> mole <sup>-1</sup> )	Anion	$\lambda^\circ$ (Scm <sup>2</sup> mole <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	349.8	HO <sup>-</sup>	199.1
Li <sup>+</sup>	38.6	F <sup>-</sup>	55.4
Na <sup>+</sup>	50.1	Cl <sup>-</sup>	76.35
K <sup>+</sup>	73.5	Br <sup>-</sup>	78.14
Rb <sup>+</sup>	77.8	I <sup>-</sup>	76.8
Cs <sup>+</sup>	77.2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.46

## ***1.2 Solutions aqueuses électrolytiques***

### ***1.2.1 Solutions simples***

#### ***1.2.1.1 Etat du soluté en solution***

En solution aqueuse les électrolytes peuvent être classés en deux catégories [2] :

les électrolytes non – associés ou électrolytes forts

les électrolytes associés ou électrolytes faibles.

La première catégorie comprend des électrolytes qui une fois en solution se présentent purement et simplement sous forme de cations et d'anions solvatés. Il ne peut y avoir aucune évidence de présence de molécules covalentes du soluté ou de structures provenant de l'association des ions de signes opposés sous l'influence des attractions purement électrostatiques. On y retrouve entre-autres les halogéno-alcalins ou alcalino-terreux.

La deuxième catégorie est constituée d'électrolytes qui soit ne sont pas complètement dissociés, soit sont dissociés avec formation des structures d'"ions paires" suite aux forces électrostatiques entre les espèces ioniques de signes opposés.

Il existe cependant des électrolytes que l'on peut classer dans l'une ou l'autre catégorie suivant leur concentration en solution. Par exemple le  $ZnI_2$

Si sa concentration  $c$  est inférieure à  $0.3 \text{ mole.L}^{-1}$ , il est classé comme fort et si  $c$  est supérieure à  $0.3 \text{ mole.L}^{-1}$ , il est classé comme faible car à cette concentration il se forme des structures  $ZnI_4^{2-}$  qui peuvent bien former des ions paires avec le cation  $Zn^{2+}$ .

### 1.2.1.2 Force ionique d'une solution

La force ionique d'une solution est définie en terme de quantité de substance dissoute (la concentration est exprimé en  $\text{mole.L}^{-1}$  ou  $\text{mole.kg}^{-1}$  de solvant).

Elle s'exprime par

$$I_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i Z_i^2) \quad (1.2.1)$$

avec  $c_i$  la concentration de l'espèce  $i$  en moles. $\text{L}^{-1}$  ou en moles. $\text{kg}^{-1}$  de solvant

$Z_i$  la charge de l'ion  $i$

$n$  le nombre d'espèces ioniques.

Maier et Grohmann dans H.Galster [1] ont établi une relation permettant de connaître la force ionique d'une solution sans connaître sa composition à partir de sa conductivité électrolytique  $k_i$

$$I_C = \frac{1}{54.5} k_i \quad (1.2.2)$$

Cette équation s'applique pour des solutions à basse concentration.

### 1.2.1.3 Coefficient d'activité d'un électrolyte en solution

Le potentiel chimique  $\mu_A$  d'un électrolyte  $A$  en solution est donné par la dérivée partielle de l'enthalpie libre  $G$  par rapport au nombre de moles total  $n_A$  de cet électrolyte, la quantité de solvant  $n_B$ , la température  $T$  et la pression  $P$  restant constants.

$$\mu_A = (\partial G / \partial n_A)_{n_B, T, P} \quad (1.2.3)$$

La grandeur  $\mu_A$  est fonction de la concentration de l'espèce  $A$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{m_A}{m_A^o} \quad (1.2.4)$$

où  $m_A$  la concentration molale de l'électrolyte  $A$  et  $m_A^o$  la molalité standard = 1 mole.kg<sup>-1</sup>

La relation (1.2.4) est valable pour les solutions idéales, c'est à dire des solutions dans lesquelles il n'y a pas d'interaction ion - ion ou ion- solvant. Pour les solutions non idéales il vaut

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{m_A}{m_A^o} + RT \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_A^o} \quad (1.2.5)$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{a_A}{a_A^o} \quad (1.2.6)$$

avec  $\gamma_A$  et  $a_A$  respectivement coefficient d'activité et activité de  $A$  tandis que  $\gamma_A^o = 1$  et  $a_A^o = 1$  mole.kg<sup>-1</sup> représentent respectivement le coefficient d'activité et l'activité standard de l'espèce  $A$ . Dans la suite du travail et pour question de simplicité d'écriture la molalité, le coefficient d'activité et l'activité standard seront omis des équations sauf pour les cas nécessaires.

Pour la concentration exprimée en terme de fraction molaire

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1.2.7)$$

$$\mu_A = \mu_A^0(x) + RT \ln x_A + RT \ln f_A \quad (1.2.8)$$

ou en concentration molaire  $c_A$

$$\mu_A = \mu_A^0(c) + RT \ln c_A + RT \ln y_A \quad (1.2.9)$$

Les différents coefficients d'activité sont reliés par les relations

$$f_A = \gamma_A(1 + 0.001 \cdot \nu \cdot M_B \cdot m_A) \quad (1.2.10)$$

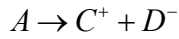
$$f_A = y_A \cdot \frac{d + 0.001 \cdot c_A (\nu \cdot M_B - M_A)}{d_0} \quad (1.2.11)$$

avec  $d$  et  $d_0$  respectivement densité de la solution et du solvant.

$M_B$  et  $M_A$  respectivement masses molaires du solvant et de l'électrolyte

et  $\nu$  le nombre d'ion grammes libérés par  $A$  en solution.

Si l'espèce  $A$  dissoute en solution est un électrolyte fort donnant 2 espèces ioniques :



Les activités correspondant à chaque espèce ionique sont données par

$$a_C = y_C [C] \quad \text{et} \quad a_D = y_D [D] \quad (1.2.12)$$

leurs potentiels chimiques étant respectivement

$$\mu_C = \mu_C^0 + RT \ln a_C \quad \text{et} \quad \mu_D = \mu_D^0 + RT \ln a_D \quad (1.2.13)$$

et comme

$$\mu_A = \mu_C + \mu_D \quad (1.2.14)$$

alors

$$\mu_A = \mu_C^0 + \mu_D^0 + RT \ln a_C a_D \quad (1.2.15)$$

$$\mu_A = \mu_C^0 + \mu_D^0 + RT \ln ([C^+][D^-] y_{C^+} y_{D^-}) \quad (1.2.16)$$

d'où

$$\mu_A^0 = \mu_C^0 + \mu_D^0 \quad \text{et} \quad a_A = a_{C^+} a_{D^-} \quad (1.2.17)$$

$a_A$  est l'activité moyenne notée aussi  $a_{\pm}$

$$[C^+] = [D^-] = c \quad \text{et} \quad y_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{c} \quad (1.2.18)$$

avec  $y_{\pm}$  le coefficient d'activité moyen

#### 1.2.1.4 Relation de GIBBS-DUHEM

Dans le paragraphe précédent sont définis l'activité et le coefficient d'activité d'un électrolyte en solution dans l'eau. Le lien entre cette activité et celle du solvant peut être établi via la relation de Gibbs qui donne l'énergie libre  $G$  d'un système. L'énergie libre d'un système à pression et à température constante dépend de la composition de ce système. Pour un système de soluté  $A$  et de solvant  $B$  selon Gibbs

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (1.2.19)$$

où  $n_A, n_B$  représentent le nombres de moles total de l'électrolyte et du solvant respectivement et  $\mu_A$  et  $\mu_B$  les potentiels chimiques correspondants.

L'énergie libre étant une fonction d'état additive, sa dérivée totale est donnée par

$$\begin{aligned} dG &= d(\mu_A n_A + \mu_B n_B) \\ &= n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \end{aligned} \quad (1.2.20)$$

les équations (1.2.19) et (1.2.20) donnent

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (1.2.21)$$

En divisant  $n_A, n_B$  par  $n_A + n_B$ , les fractions molaires de A et de B sont obtenus :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1.2.22)$$

La relation (1.2.21) devient

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad (1.2.23)$$

d'où

$$x_A d \ln a_A + x_B d \ln a_B = 0 \quad \text{ou} \quad x_A d \ln a_A = -x_B d \ln a_B \quad (1.2.24)$$

et donc

$$d \ln a_A = -\frac{x_B}{x_A} d \ln a_B \quad (1.2.25)$$

La relation (1.2.25) permet de calculer l'activité et le coefficient d'activité de l'électrolyte A si celui de B est connu et vice versa.

### 1.2.1.5 Théorie de Debye - Hückel

La théorie de Debye et Hückel a conduit à reconnaître que la dissociation ionique des électrolytes forts est pratiquement totale en solutions diluées. Elle a permis de calculer les écarts au comportement idéal dûs aux seules actions électrostatiques entre ions. Cette théorie suppose que dans une solution d'électrolyte l'écart à l'idéalité vient du fait que les particules interagissent entre elles parce qu'elles sont chargées, et que sans ces interactions interioniques (ions éloignés les uns des autres), la solution serait idéale.

Ceci n'est possible que pour les solutions diluées. L'écart à l'idéalité se traduit dans l'expression du potentiel chimique d'une espèce  $i$  par le terme  $RT \ln \gamma_i$ . Ce terme serait égal à 0 et donc  $\gamma_i = 1$  en solutions infiniment diluées où les interactions électrostatiques sont négligeables. Si l'espèce  $i$  est un ion singulier le terme traduisant l'écart à l'idéalité devient

$$RT \ln \gamma_i \quad (1.2.26)$$

avec :  $R = 8.3143 \text{ J.}^\circ\text{K.mole}^{-1}$

$$N = 6.02252 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}.$$

et  $k = \frac{R}{N} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.}^\circ\text{K}^{-1}$  (la constante de Boltzmann)

Et donc le terme traduisant l'écart est

$$kT \ln \gamma_i \quad (1.2.27)$$

Le terme (1.2.27) mesure le travail qu'il faudrait fournir à la particule pour la faire passer du système idéal au système réel. Cela suppose que

- la dissociation de l'électrolyte est complète
- seuls les forces coulombiennes sont en jeu
- un ion consiste en un point de charge avec un champ sphérique et symétrique.
- la solution a la même constante diélectrique que le solvant.

Le paramètre écart à l'idéalité  $\gamma_i$  appelé le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  en solution non idéale de force ionique  $I$  est donné par la relation (1.2.28)

$$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.2.28)$$

avec  $A = \frac{e^2}{2\epsilon kT} \frac{1}{2.303} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{1000\epsilon kT}} \quad (1.2.29)$

$\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant

$Z_i$  est la charge ionique de l'espèce  $i$ ,  $e$  la charge électronique.

L'équation (1.2.28) constitue la loi limite de Debye – Hückel où  $A$  est une constante dépendant de la nature du solvant et de la température. Elle est exprimée en  $\text{T}^{-3/2}(\text{L.mole}^{-1})^{1/2}$

A 25°C (1.2.28) devient :



$$\log \gamma_i = -0.5 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.2.30)$$

et pour une espèce moléculaire le coefficient d'activité moyen est donné par

$$\log \gamma = -0.5 Z_+ Z_- \sqrt{I} \quad (1.2.31)$$

Le coefficient  $\gamma$  peut être remplacé par  $f$  ou  $y$  si les concentrations sont respectivement données en fraction molaire ou en molarité et que la force ionique et la constante A sont calculés en conséquence.

Les équations (1.2.28)-(1.2.31) sont appliquées pour des solutions diluées dont les concentrations d'électrolytes ne dépassent pas 0.01 mole.kg<sup>-1</sup>.

Pour les solutions de concentration plus élevée allant jusqu'à 0.1 mole.kg<sup>-1</sup>, les équations (1.2.28-1.2.31) ne sont plus valables puisque l'hypothèse posée qu'un ion est ponctuel n'est plus valable. Un paramètre  $a_i$  représentant le diamètre ionique est introduit et le coefficient d'activité est donné par la relation (1.2.32)

$$\log \gamma_i = -\frac{Z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (1.2.32)$$

avec

$$A = \frac{e^3}{(2.303k)^{3/2}} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \quad (1.2.33)$$

et

$$B = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{1000k}} \sqrt{\frac{1}{\epsilon T}} \quad (1.2.34)$$

B est exprimé en T<sup>-1/2</sup>(L.mole<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>cm<sup>-1</sup>

Pour une espèce moléculaire

$$\log \gamma_i = -\frac{|Z_+ Z_-| A \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (1.2.35)$$

Quand la concentration est en fraction molaire

$$\log f_i = -\frac{|Z_+ Z_-| A \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (1.2.36)$$

$Z_+$  et  $Z_-$  sont des charges cationique et anionique

Les équations (1.2.35) et (1.2.36) représentent les équations de Debye-Hückel qui donnent le coefficient d'activité moyen (molale et molaire) d'un électrolyte en solution. Il

convient cependant de souligner que les valeurs calculées à l'aide de l'équation (1.2.36) correspondent avec celles obtenues expérimentalement pour des solutions diluées jusqu'à  $0.1 \text{ mole.kg}^{-1}$  [4] à condition de connaître le paramètre  $a_i$  (le rayon ionique). Cette équation défaille pour les solutions plus concentrées et pour les polyélectrolytes.

Les raisons de cette défaillance sont :

- la théorie de Debye-Hückel suppose que l'électrolyte est complètement dissocié, ce qui est seulement le cas pour les électrolytes forts.
- la déduction mathématique [2,4] suppose que l'énergie d'interaction électrostatique est négligeable devant l'énergie thermique. Cette condition n'est valable que pour les solutions diluées et pour les ions de petite valence.
- à grande concentration, la distance interionique diminue, ce qui fait que à côté des forces électrostatiques les forces de Van der Waals agissent aussi.
- la constante B contient la constante diélectrique qui elle-même dépend de la concentration de l'électrolyte.

Au-delà de  $0.1 \text{ mole.kg}^{-1}$  de concentration, il est nécessaire de faire une extension de cette équation.

#### **1.2.1.6 Extension de la théorie de Debye – Hückel**

La théorie de Debye-Hückel peut s'étendre de deux façons

- une correction mathématique reconsidérant la supposition que l'énergie d'interaction électrostatique n'est plus négligeable devant l'énergie thermique.
- une correction empirique des auteurs Hückel et Guggenheim tenant en compte l'hydratation des ions.

La première correction ne conduit pas à des résultats convaincants, l'extension se fait en tenant en compte la variation linéaire de la constante diélectrique en fonction de la concentration de l'électrolyte. Quand la concentration augmente le nombre de molécules d'eau nécessaires pour participer à l'hydratation des ions en solution augmente [4] Hückel a établi la relation

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} + bI \quad (1.2.37)$$

$b$  est une constante difficile à déterminer et qui est ajustée pour correspondre le mieux possible aux expériences.

Similairement E.A. Guggenheim dans [2] a établi une relation plus simple en prenant  $a = 3.04 \text{ \AA}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) et l'équation (1.2.37) devient

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + bI \quad (1.2.38)$$

Avec ces deux équations étendues on peut calculer les coefficients d'activité des électrolytes pour des concentrations allant jusqu'à  $1 \text{ mole.L}^{-1}$ .

### 1.2.1.7 Hydratation ionique et équation de Robinson et Stokes

Comme cela a déjà été mentionné dans le paragraphe 1.2.1, un électrolyte en solution se présente sous forme d'ions solvatés par les molécules du solvant, en l'occurrence l'eau. L'évidence de cet état transparaît lorsqu'on compare le paramètre  $a_i$  de l'équation de Debye-Hückel aux dimensions réelles des ions hydratés [5].

L'énergie libre totale de Gibbs  $G$  d'une quantité de solution déterminée est une constante qui ne dépend pas de la façon dont sa composition est exprimée. Le potentiel chimique du solvant  $B$  est donné par

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{n_A, T, P} \quad (1.2.39)$$

Il s'agit du changement de l'énergie libre lorsqu'on ajoute une mole de solvant à une quantité infinie de solution sans regarder si une partie du solvant ajouté se combine ou pas avec le solvant. Cette considération permet de trouver la relation entre le coefficient d'activité du soluté solvaté et le coefficient d'activité conventionnel qui ne tient pas compte de la solvation [2,6].

Soit une quantité de solution contenant une mole du soluté anhydre  $A$  qui dans l'eau se dissocie en  $\nu_1$  moles de cation et  $\nu_2$  moles d'anions dissout dans  $S$  moles du solvant  $B$ .

L'énergie libre  $G$  du système est constante et peut être calculée de deux façons

-en considérant que le soluté n'est pas solvaté.

-en considérant que le soluté est solvaté et que  $h$  moles du solvant  $B$  se sont combinées avec  $\nu$  moles d'ions, on peut écrire

$$h = h_1 + h_2 \text{ et } \nu = \nu_1 + \nu_2 \quad (1.2.40)$$

Dans l'équation (1.2.40)  $h_1$  et  $h_2$  sont des moles du solvant  $B$  combiné aux  $\nu_1$  cations et  $\nu_2$  anions respectivement.

L'énergie libre peut être donnée par

$$G = S\mu_B + \nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 \quad \text{et} \quad G = (S-h)\mu_B + \nu_1\mu_1' + \nu_2\mu_2' \quad (1.2.41)$$

Les "primes" sont utilisées pour le potentiel chimique et les coefficients d'activité des ions solvatés. En remplaçant chaque potentiel chimique par sa valeur exprimée en terme de fraction molaire et de coefficient d'activité et après réarrangement

$$\begin{aligned} & \frac{\nu_1(\mu_1^0 - \mu_1^{0'})}{RT} + \frac{\nu_2(\mu_2^0 - \mu_2^{0'})}{RT} + \frac{h\mu_B^0}{RT} + h \ln a_B \\ & + \nu \ln \frac{S+\nu-h}{S+\nu} + \nu_1 \ln f_1 + \nu_2 \ln f_2 = \nu_1 \ln f_1' + \nu_2 \ln f_2' \end{aligned} \quad (1.2.42)$$

A dilution infinie  $S \rightarrow \infty$ , et tous les coefficients d'activité tendent vers 1.

Par introduction des coefficients d'activité moyens l'équation (1.2.42) devient :

$$\ln f_{\pm}' = \ln f_{\pm} + \frac{h}{\nu} \ln a_B + \ln \frac{S+\nu-h}{S+\nu} \quad (1.2.43)$$

Si la concentration est exprimée en molalité avec l'équation (1.2.10)

$$\ln f_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} + \ln(1 + 0.001\nu M_B m_A) \quad (1.2.44)$$

et l'équation (1.2.43) devient

$$\ln f_{\pm}' = \ln \gamma_{\pm} + \ln(1 + 0.001\nu M_B m_A) + \frac{h}{\nu} \ln a_B + \ln \frac{S+\nu-h}{S+\nu} \quad (1.2.45)$$

Le développement du terme  $\ln \frac{S+\nu-h}{S+\nu}$  donne :

$$\ln \frac{S+\nu-h}{S+\nu} = \ln \left( 1 - \frac{h}{S+\nu} \right) \quad (1.2.46)$$

et comme

$$S = \frac{1000}{M_B \cdot m_A} \quad (1.2.47)$$

alors

$$\ln \frac{S+\nu-h}{S+\nu} = \ln \left( 1 - \frac{h}{\frac{1000}{M_B m_A} + \nu} \right) = \ln \left( 1 - \frac{h}{\frac{1000 + \nu M_B m_A}{M_B m_A}} \right) \quad (1.2.48)$$

$$\ln \frac{S + \nu - h}{S + \nu} = \ln(1 + 0.001M_B m_A (\nu - h)) - \ln(1 + 0.001\nu M_B m_A) \quad (1.2.49)$$

La combinaison des équations (1.2.45) et (1.2.49) donne

$$\ln f_{\pm}' = \ln \gamma_{\pm} + \frac{h}{\nu} \ln a_B + \ln(1 + 0.001M_B m_A (\nu - h)) \quad (1.2.50)$$

ou

$$\log \gamma_{\pm} = \log f_{\pm}' - \frac{h}{\nu} \log a_B - \log(1 + 0.001M_B (\nu - h)m_A) \quad (1.2.51)$$

L'équation (1.2.51) est l'équation de Robinson et Stokes qui permet de calculer le coefficient d'activité conventionnel avec la seule hypothèse non-thermodynamique que le paramètre  $h$  ne varie pas lorsque la solution est diluée à l'infinie. Cette équation suppose aussi que le terme  $\log f_{\pm}'$  peut être donné correctement par l'équation de Debye – Hückel. Elle donne de bons résultats pour des électrolytes non associés [6].

#### ***1.2.1.8 Coefficients d'activité individuels des ions d'un électrolyte en solutions simples à basse force ionique***

La théorie de Debye-Hückel permet de calculer les coefficients d'activité des espèces moléculaires et ioniques pour les solutions diluées de force ionique  $I \leq 0.01$  mole.L<sup>-1</sup>. L'équation (1.2.28) montre que les coefficients d'activité ionique ne dépendent que de la charge ionique des ions et de la force ionique de la solution. Avec l'équation (1.2.18) il est possible de calculer un coefficient d'activité d'un ion à partir de celui d'une espèce moléculaire, si le coefficient d'activité de l'autre ion est connu. D.A. Macinnes [7] avait remarqué que les ions K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> ont sensiblement une même masse, une même mobilité ionique, même charge électronique et un même volume. Il en avait conclu que ces deux ions devaient avoir les mêmes coefficients d'activité dans une solution diluée de KCl. Cette convention de Macinnes permet de déduire les coefficients d'activité de K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> de la moyenne de KCl et ainsi pouvoir déterminer les coefficients d'activité d'autres ions engagés avec l'un d'entre eux dans une autre solution de même force ionique que celle du KCl.

### 1.2.1.9 Coefficients d'activité individuels des ions d'un électrolyte en solutions simples à haute force ionique

Les coefficients d'activité individuels peuvent être importants dans le calibrage des électrodes à ions sélectifs. R.G. Bates, B.R. Staples et R.H. Robinson [8] ont établi des équations pour calculer les coefficients d'activité des ions singuliers pour des chlorures non associés à grande force ionique en se basant sur la théorie d'hydratation des ions.

L'équation (1.2.51) donne les coefficients d'activité moyens pour une espèce moléculaire qui serait hydratée de  $h$  molécules d'eau. Cette équation suppose la constance du paramètre  $h$ , elle suppose aussi que les molécules d'eau impliquées dans l'hydratation ne font plus partie du solvant et que l'expression de Debye-Hückel (équation (1.2.36) donne le vrai coefficient d'activité pour les ions solvatés. Pour le calcul des coefficients d'activité ionique des solutions de chlorure à grande concentration Bates et les autres font l'hypothèse que les ions chlorures ne sont pas hydratés. C'est une hypothèse non thermodynamique mais "acceptable" selon certains auteurs [9]. Ceci revient à attribuer l'hydratation uniquement aux cations [8]

Pour un chlorure uni-univalent MCl de molalité  $m$ , (1.2.25) donne

$$-\left(\frac{55.51}{m}\right)d \ln a_w = d \ln(\gamma_{M^+} m) + d \ln a_{Cl^-} \quad (1.2.52)$$

Si  $h$  est le nombre de molécules d'eau participant à l'hydratation du cation M et  $m'$  la molalité en moles.kg<sup>-1</sup> d'eau non liée

$$m' = \frac{m}{1 - 0.018hm} \quad (1.2.53)$$

et

$$\begin{aligned} -\left(\frac{55.51}{m'}\right)d \ln a_w &= -\left(\frac{55.51}{m}\right)d \ln a_w + h d \ln a_w \\ &= d \ln(\gamma_{M^+}' m') + d \ln a_{Cl^-} \end{aligned} \quad (1.2.54)$$

Les ions chlorures ont la même activité aussi bien dans l'échelle non hydratée que dans l'échelle hydratée et

$$m \gamma_{Cl^-} = m' \gamma_{Cl^-}' \quad (1.2.55)$$

alors les équations (1.2.52) et (1.2.54) donnent

$$d \ln(\gamma_{M^+} m) + h d \ln a_w = d \ln(\gamma'_{M^+} m') \quad (1.2.56)$$

et donc

$$\ln \gamma_{M^+} = \ln \gamma'_{M^+} - h d \ln a_w - \ln(1 - 0.018 h m) \quad (1.2.57)$$

La théorie d'hydratation de Robinson et Bates postule que les coefficients d'activité des espèces hydratées peuvent être correctement donnés par l'équation de Debye-Hückel (1.2.36) quand les concentrations sont données en fractions molaires et que le coefficient d'activité est exprimé en terme de logarithme népérien.

$$\ln f_i = Z_i^2 \ln f_{DH} \quad (1.2.58)$$

Pour les électrolytes 1 : 1 pour les quels  $v = 2$ , les équations (1.2.58) et (1.2.51) mènent à

$$\ln \gamma'_{M^+} = \ln f_{DH} - \ln(1 - 0.018(2)m') \quad (1.2.59)$$

Les équations (1.2.53), (1.2.57) et (1.2.59) conduisent à

$$\ln \gamma_{M^+} = \ln f_{DH} - \ln a_w - \ln(1 - 0.018(2-h)m) \quad (1.2.60)$$

et comme

$$\ln a_w = -0.018 \phi v m \quad (1.2.61)$$

$\phi$  étant le coefficient osmotique de la solution.

(1.2.60) et (1.2.51) donnent

$$\ln \left( \frac{\gamma_{M^+}}{\gamma_{\pm}} \right) = -\frac{h}{2} \ln a_w = 0.018 h m \phi \quad (1.2.62)$$

ou

$$\log \gamma_{M^+} = \log \gamma_{\pm} + 0.00782 h m \phi \quad (1.2.63)$$

De l'équation (1.2.63) le coefficient d'activité du chlorure peut être obtenu

$$\log \gamma_{Cl^-} = \log \gamma_{\pm} - 0.00782 h m \phi \quad (1.2.64)$$

Les équations (1.2.63) et (1.2.64) permettent de calculer les coefficients d'activité des ions singuliers de l'électrolyte en solution même à grande force ionique.

### 1.2.2 Solutions binaires

Les équations de Debye-Hückel (1.2.28) et (1.2.35) sont aussi applicables pour un électrolyte dans une solution mélange d'électrolyte si l'attention est faite sur les valeurs de  $Z_+$  et  $Z_-$  et dans l'expression de la force ionique de façon à prendre en considération toutes les composantes de la solution. Cependant on peut avoir quelques difficultés à définir le paramètre  $a_i$ . Dans les deux cas la limite imposée en terme de force ionique pour les solutions simples reste aussi valable pour les calculs des coefficients d'activité pour les solutions binaires.

#### 1.2.2.1 Théorie de Guggenheim sur les mélanges d'électrolytes en solution

L'équation de Guggenheim (1.2.38) suppose que  $a_i = 3.04 \text{ Å}^\circ$  est le même pour tous les électrolytes. Le principe de J.N. Brønsted sur les interactions ioniques spécifiques [10] postule "en solution diluée, à concentration constante, les ions sont uniformément influencés par les ions de leur signe et les effets spécifiques sont dûs aux interactions entre les ions de charge opposées."

Considérons 2 électrolytes B et C de type 1 : 1 donnant respectivement  $M^+$ ,  $N^+$  cations et  $X^-$ ,  $Y^-$  anions dans une même solution. Le potentiel chimique s'exprime par la dérivée partielle du coefficient de l'énergie libre totale par rapport au nombre de mole total (équations (1.2.3-1.2.6)), ce qui se traduit pour un mélange de 2 électrolytes B et C de type 1 : 1 par l'équation

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial m_C} \right)_{m_B} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial m_B} \right)_{m_C} \quad (1.2.65)$$

A partir de l'équation (1.2.38) pour l'électrolyte B on écrit

$$\ln \gamma_B = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \left[ 2xb_{M^+X^-} + (b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-})(1-x) \right] m \quad (1.2.66)$$

Dans l'équation (1.2.66)

$M^+$ ,  $X^-$  sont respectivement le cation et l'anion de l'électrolyte B

$N^+$  et  $Y^-$  sont le cation et l'anion de l'électrolyte C.

$m$  est la molalité totale de la solution

$xm$  et  $(1-x)m$  les molalités respectives de B et C



Pour l'électrolyte C

$$\ln \gamma_C = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \left[ 2(1-x)b_{N^+Y^-} + x(b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-}) \right] m \quad (1.2.67)$$

Le premier terme du membre de droite des équations (1.2.66-1.2.67) est indépendant de la variation de  $x$  et les changements liés au second terme sont exprimés par “les primes”

Pour  $x=0$

$$\ln \gamma'_{(0)B} = (b_{M^+Y^-} + b_{N^+X^-})m \quad (1.2.68)$$

et

$$\ln \gamma'_{C(0)} = 2b_{N^+Y^-}m \quad (1.2.69)$$

Pour  $x=1$

$$\ln \gamma'_{B(0)} = 2b_{M^+X^-}m \quad (1.2.70)$$

$$\ln \gamma'_{(0)C} = (b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-})m \quad (1.2.71)$$

Les équations (1.2.68), (1.2.70) et (1.2.66) donnent

$$\ln \gamma_B = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \left[ \ln \gamma'_{B(0)} x + \ln \gamma'_{(0)B} (1-x) \right] \quad (1.2.72)$$

Ce qui équivaut à

$$\ln \gamma_B = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \left[ (\ln \gamma'_{B(0)} - \ln \gamma'_{(0)B})x + \ln \gamma'_{(0)B} \right] \quad (1.2.73)$$

Or pour  $x=0$  (1.2.66) peut s'écrire

$$\ln \gamma_{(0)B} = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + (b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-})m \quad (1.2.74)$$

(1.2.74) et (1.2.68) conduisent à

$$\ln \gamma_{(0)B} = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \ln \gamma'_{(0)B} \quad (1.2.75)$$

ou

$$\ln \gamma'_{(0)B} = \ln \gamma_{(0)B} + \frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (1.2.76)$$

De même pour  $x=1$ , (1.2.66) s'écrit

$$\ln \gamma_{B(0)} = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 2xb_{M^+X^-}m \quad (1.2.77)$$

Et en combinant (1.2.77) et (1.2.70)

$$\ln \gamma'_{B(0)} = \ln \gamma_{B(0)} + \frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (1.2.78)$$

Les équations (1.2.73), (1.2.76) et (1.2.78) combinées, donnent :

$$\ln \gamma_B = (\ln \gamma_{B(0)} - \ln \gamma_{(0)B})x + \ln \gamma_{(0)B} \quad (1.2.79)$$

Une équation similaire est obtenue pour l'électrolyte C

$$\ln \gamma_C = (\ln \gamma_{C(0)} - \ln \gamma_{(0)C})(1-x) + \ln \gamma_{(0)C} \quad (1.2.80)$$

$\gamma_{B(0)}$  et  $\gamma_{C(0)}$  sont des coefficients d'activité des électrolytes B et C en absence des électrolytes C et B respectivement.

### 1.2.2.2 Systèmes binaires d'électrolytes en solution à force ionique constante

Dans le cas des solutions binaires, la constance d'une force ionique d'une solution d'électrolytes permet de pouvoir suivre le changement du coefficient d'activité de l'un des électrolytes en solution en fonction de celui de l'autre. Ceci est particulièrement important du moment qu'on peut suivre la variation de l'activité d'un électrolyte lorsque l'on peut savoir la variation de la concentration de l'autre électrolyte en présence et vice versa.

Les travaux de H.S. Harned [11-13] et ceux de Hawkins [14], sur un certain nombre de systèmes binaires dans les conditions de la molalité constante ont permis l'émergence de ce que l'on a appelé la relation de Harned "le logarithme de l'un des électrolytes dans un mélange d'électrolytes à molalité constante est directement proportionnel à la molalité de l'autre électrolyte"

Considérons 2 électrolytes B et C en présence l'un de l'autre dans une solution à molalité constante. Pour l'électrolyte B :

$$\log \gamma_B = \log \gamma_{B(0)} - \alpha_B m_C \quad (1.2.81)$$

Et quand  $m_C = m$

$$\log \gamma_{(0)B} = \log \gamma_{B(0)} - \alpha_B m \quad (1.2.82)$$

(1.2.81) et (1.2.82) donnent

$$\log \gamma_B = \log \gamma_{(0)B} + \alpha_B m_B \quad (1.2.83)$$

De même pour l'électrolyte C on a :

$$\log \gamma_C = \log \gamma_{(0)C} - \alpha_C m_B = \log \gamma_{(0)C} + \alpha_C m_C \quad (1.2.84)$$

$\alpha_B$  et  $\alpha_C$  sont des coefficients de proportionnalité et sont fonction de la molalité totale  $m$ . Néanmoins, il existe des systèmes qui font exception à la loi de Harned telle que décrite précédemment. Pour ces systèmes un 3<sup>ème</sup> terme a été ajouté pour mieux décrire le comportement de leurs coefficients d'activité. H.S. Harned et M.A. Cook [15] ont proposé les équations :

$$\log \gamma_B = \log \gamma_{B(0)} - \alpha_B m_C - \beta_B m_C^2 \quad (1.2.85)$$

et

$$\log \gamma_C = \log \gamma_C - \alpha_C m_B - \beta_C m_B^2 \quad (1.2.86)$$

Selon Harned et Gancy [13] pour un mélange particulier où B correspond à HCl et C à KCl,  $\alpha_{KCl}$  est donné par  $\alpha_{KCl(0)}$  et ce dernier est le coefficient de proportionnalité de KCl dans le mélange (HCl, KCl) dans le quel la molalité de HCl est égale à 0.

### 1.2.2.3 Coefficient osmotique d'une solution de mélange d'électrolytes

Le coefficient osmotique d'une solution d'électrolytes non-volatiles B et C à molalité constante peut être déterminé par mesures isopiésthiques de pression de vapeur [16]. Il est donné par la relation (1.2.87)

$$\phi = \phi_B + \frac{2.3026}{2} xm [x(\alpha_B + \alpha_C) - 2\alpha_B] \quad (1.2.87)$$

Dans cette équation  $\phi_B$  est le coefficient osmotique d'une solution contenant l'électrolyte B seul à molalité  $m$ .

La relation entre le coefficient osmotiques et la molalité  $m$  d'une espèce dans sa propre solution est donnée par

$$1 - \phi = A_1 + A_2 X + A_3 X^2 + A_4 X^3 + A_5 X^4 + \dots \quad (1.2.88)$$

avec  $X = \sqrt{m}$  et  $A_1, A_2, A_3, \dots$  des constantes

#### 1.2.2.4 Coefficients d'activité individuels des ions d'un électrolyte en solution binaire de grande force ionique.

La théorie d'hydratation des ions de R.G. Bates, B.R. Staples et R.H. Robinson [8], a été développée pour les électrolytes non associés en solutions simples. Robinson, Bates et leurs collaborateurs ont mis à contribution cette théorie d'hydratation pour calculer les coefficients d'activité des ions d'électrolytes en mélange avec un ion commun non hydraté en solution aqueuse [17] et pour quelques autres mélanges d'électrolytes [18-19].

Dans un mélange de deux électrolytes B et C à molalité constante, les équations de Harned (1.2.83) et (1.2.84) ou (1.2.85) et (1.2.86) représentent les coefficients d'activité respectifs des électrolytes B et C. Les coefficients  $\gamma_{B(0)}$  et  $\gamma_{C(0)}$  peuvent être obtenus dans la littérature [5].

Quant aux coefficients  $\alpha_B$  et  $\alpha_C$ , ils ont été calculés par H.S.Harned et Gancy [13]. Si B et C sont des électrolytes de type 1 : 1 et ont un anion non hydraté en commun, ils peuvent se présenter sous forme ionique  $M^+$  et  $X^-$  pour B et  $N^+$  et  $X^-$  pour C. Si on a S le nombre de moles d'eau contenue en solution,  $n_B$  et  $n_C$  le nombre de moles de B et de C et  $n_B + n_C = 1$ .

L'énergie totale de Gibbs de la solution est donnée par

$$G = S\overline{G}_w + n_B\overline{G}_B + n_C\overline{G}_C \quad (1.2.89)$$

Et si l'on considère que ces électrolytes sont hydratés, l'énergie libre devient

$$G = (S - h)\overline{G}_w + n_B\overline{G}_{B'} + n_C\overline{G}_{C'} \quad (1.2.90)$$

La notation prime se rapporte sur les électrolytes hydratés.

$$h = h_B n_B + h_C n_C \quad (1.2.91)$$

Dans l'équation (1.2.91),  $h_B$  et  $h_C$  sont des nombres d'hydratation des électrolytes B et C.

Il s'ensuit

$$h\overline{G}_w + n_B\overline{G}_B + n_C\overline{G}_C = n_B\overline{G}_{B'} + n_C\overline{G}_{C'} \quad (1.2.92)$$

En terme de coefficients d'activité (fraction molaire) l'énergie libre peut s'écrire

$$h\left(\overline{G}_w^\circ + RT \ln a_w\right) + n_B\left(\overline{G}_B^\circ + 2RT \ln f_B N_B\right) + n_C\left(\overline{G}_C^\circ + 2RT \ln f_C N_C\right)$$

$$= n_B \left( \overline{G_{B'}} + 2RT \ln f_{B'} N_{B'} \right) + n_C \left( \overline{G_{C'}} + 2RT \ln f_{C'} N_{C'} \right) \quad (1.2.93)$$

A dilution infinie  $a_w$ ,  $f_B$ ,  $f_C$ ,  $f_{B'}$  et  $f_{C'}$  tendent vers 1 et donc

$$h \overline{G_w} + n_B \overline{G_B} + n_C \overline{G_C} = n_B \overline{G_{B'}} + n_C \overline{G_{C'}} \quad (1.2.94)$$

Ceci équivaut à

$$\frac{1}{2} h \ln a_w + n_B \ln f_B N_B + n_C \ln f_C N_C = n_B \ln f_{B'} N_{B'} + n_C \ln f_{C'} N_{C'} \quad (1.2.95)$$

Et comme

$$N_B = \frac{m_B}{55.51 + 2m} \quad \text{et} \quad N_{B'} = \frac{m_B}{55.51 + (2-h)m} \quad (1.2.96)$$

avec  $m = m_B + m_C$

à partir des équations (1.2.96) on peut écrire

$$\frac{N_B}{N_{B'}} = \frac{N_C}{N_{C'}} = \frac{[1 + 0.018(2-h)m]}{[1 + 0.018(2m)]} \quad (1.2.97)$$

Selon la théorie d'hydratation des ions le terme  $f'$  peut être identifié au terme de Debye-Hückel et par conséquent

$$\begin{aligned} \ln \gamma_B &= \ln f_B - \ln [1 + 0.018(2m)] \\ \text{et } \ln \gamma_C &= \ln f_C - \ln [1 + 0.018(2m)] \end{aligned} \quad (1.2.98)$$

Il s'ensuit que des équations (1.2.95) et (1.2.97)

$$n_B \ln \gamma_B + n_C \ln \gamma_C = \ln f_{DH} - \frac{1}{2} h \ln a_w - \ln [1 + 0.018(2-h)m] \quad (1.2.99)$$

Dans le cas des mélanges de B et C, X est l'anion commun non hydraté (exemple le chlorure.) Si  $h_M$  et  $h_N$  sont les nombres d'hydratation des cations M et N et que  $m_B$  est le nombre de moles de B dans 55.51 moles d'eau "totale", il y a  $m_{B'}$  moles de B dans

$$(55.51 - h_M n_B m - h_N n_C m) = (55.51 - h m) \text{ moles d'eau "libre"}$$

On peut écrire

$$m_{B'} = \frac{m_B}{(1 - 0.018 h m)} \quad \text{et} \quad m_{C'} = \frac{m_C}{(1 - 0.018 h m)} \quad (1.2.100)$$

D'après Gibbs-Duhem

$$-\left( \frac{55.51}{m} \right) d \ln a_w = n_B d \ln \gamma_{M^+} m + n_C d \ln \gamma_{N^+} m + d \ln a_{X^-} \quad (1.2.101)$$

et en termes d'ions hydratés

$$-\left(\frac{55.51}{m'}\right)d \ln a_w = n_B d \ln \gamma_{M^{++}} m' + n_C d \ln \gamma_{N^{++}} m' + d \ln a_{X^-} \quad (1.2.102)$$

Les équations (1.2.101) et (1.2.102) conduisent à

$$\begin{aligned} n_B \ln \gamma_{M^{++}} + n_C \ln \gamma_{N^{++}} &= h \ln a_w + n_B \ln \gamma_{M^{++}} + n_C \ln \gamma_{N^{++}} - \ln(1 - 0.018hm) \\ &= h \ln a_w + n_B \ln \gamma_{M^{++}} + n_C \ln \gamma_{N^{++}} - \ln(1 - 0.018hm) \end{aligned} \quad (1.2.103)$$

De plus si on a

$$\ln \gamma_{M^{++}} = \ln f_{M^{++}} - \ln[1 + 0.018(2m')] \quad (1.2.104)$$

et que donc

$$\ln \gamma_{M^{++}} = \ln f_{M^{++}} - \ln \frac{[1 + 0.018(2-h)m]}{[1 - 0.018hm]} \quad (1.2.105)$$

Comme il est possible d'écrire une équation similaire pour  $\gamma_{N^{++}}$  (1.2.103) devient en introduisant le terme de Debye-Hückel

$$n_B \ln \gamma_{M^{++}} + n_C \ln \gamma_{N^{++}} = \ln f_{DH} - h \ln a_w - \ln[1 + 0.018(2-h)m] \quad (1.2.106)$$

Les équations (1.2.99) à (1.2.106) donnent

$$n_B \ln \gamma_{M^{++}} + n_C \ln \gamma_{N^{++}} = n_B \ln \gamma_B + n_C \ln \gamma_C - \frac{1}{2} h \ln a_w \quad (1.2.107)$$

L'équation (1.2.99) s'écrit

$$2n_B \ln \gamma_B + 2n_C \ln \gamma_C = n_B \ln \gamma_{M^{++}} + n_C \ln \gamma_{N^{++}} + \ln \gamma_{X^-} \quad (1.2.108)$$

Il s'ensuit avec l'équation (1.2.107)

$$\ln \gamma_{X^-} = n_B \ln \gamma_B + n_C \ln \gamma_C + \frac{1}{2} h \ln a_w \quad (1.2.109)$$

ou

$$\log \gamma_{X^-} = n_B \log \gamma_B + n_C \log \gamma_C - 0.00782hm\phi \quad (1.2.110)$$

où  $\phi$  est le coefficient osmotique donné par la relation (1.2.87).

Une fois les coefficients  $\alpha_B$  et  $\alpha_C$  connus, les coefficients d'activités  $\gamma_B$  et  $\gamma_C$  peuvent être déterminés. A partir des équations (1.2.83) à (1.2.86) en combinaison avec (1.2.87) et (1.2.110) on obtient

$$\log \gamma_{M^{++}} = 2 \log \gamma_B - \log \gamma_{X^-} \quad (1.2.111)$$

$$\log \gamma_{N^+} = 2 \log \gamma_C - \log \gamma_{X^-} \quad (1.2.112)$$

### 1.3 Force électromotrice et cellule électrochimique

#### 1.3.1 Potentiel chimique et équation de Nernst

Le changement de l'énergie libre  $\Delta G$  d'une mole de substance quand celle-ci change de concentration de 1 à 2 peut être considéré comme une variation de la pression  $P_1$  et  $P_2$  dans le cas d'un gaz parfait. La valeur de ce changement obéit à la loi des gaz :

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1.3.1)$$

Dans l'équation (1.3.1)  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue. Pour un électrolyte en solution infiniment diluée, une équation similaire peut être établie et l'énergie libre varie en fonction de la concentration

$$\Delta G = nRT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (1.3.2)$$

$n$  est le nombre de moles

A concentration beaucoup plus élevée la concentration est remplacée par l'activité.

$$\Delta G = nRT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1.3.3)$$

Comme selon l'équation (1.2.3)

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P,n} = \mu_i \quad (1.3.4)$$

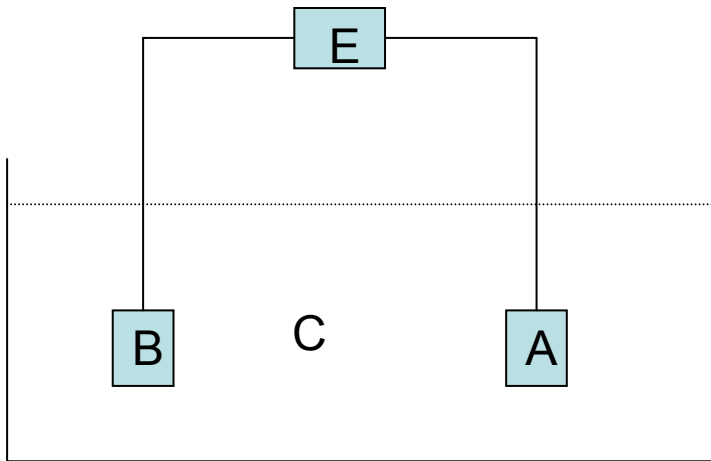
L'équation (1.3.4) représente le potentiel chimique ou le potentiel de Gibbs.  $\mu_i$  est donné par l'équation (1.2.4) et en combinaison avec (1.3.3) on obtient

$$RT \ln \frac{a_i}{a_i^0} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.3.5)$$

Dans l'équation (1.3.5)  $a_i^0$  est l'activité standard de la substance  $i$  qui, pour question de simplicité, est considérée comme égale à 1 mole.kg<sup>-1</sup>. Les phénomènes électrochimiques peuvent être décrits à l'aide des cellules électrochimiques.

Une cellule électrochimique consiste en deux électrodes liées entre elles et plongeant dans une solution contenant un ou plusieurs électrolytes. Elle est constituée par 2 phases où les ions ou électrons peuvent être échangés à travers la phase limite.

Figure 1.3 : Cellule électrochimique sans jonction



A et B sont des électrodes

C : l'électrolyte en solution et E la différence de potentiel entre les deux électrodes.

A l'interface électrode et solution, le potentiel chimique est donné par

$$\mu_i^* \equiv \mu_i + ZF\varphi \quad (1.3.6)$$

Le second terme de cette équation représente le travail électrique nécessaire pour que  $i$  quitte sa phase.  $Z$  est le nombre de charge de l'ion,  $F$  la constante de Faraday (96485 C.mole<sup>-1</sup>) et  $\varphi$  le potentiel électrique non mesurable de la phase individuelle.  $\mu_i$  est le potentiel chimique de  $i$

$$\mu_i^* \equiv \mu_i^0 + RT \ln a_i + ZF\varphi \quad (1.3.7)$$

Dans la cellule représentée par la figure 1.3, l'équilibre entre A et C n'est atteinte que si les potentiels électrochimiques des ions sont égaux dans la phase A et dans la phase C

$$\mu_{i(C)}^* = \mu_{i(A)}^* \quad (1.3.8)$$



Les équations (1.3.7) et (1.3.8) donnent le potentiel galvanique  $E$  de l'électrode en équilibre avec la solution

$$E = \frac{\mu_{i(A)}^0 - \mu_{i(C)}^0}{ZF} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{i(A)} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{i(C)} \quad (1.3.9)$$

ou

$$E = \varphi_{A,i} - \varphi_{C,i} = \frac{\mu_{i(A)}^0 - \mu_{i(C)}^0}{ZF} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{i(C)}}{a_{i(A)}} \quad (1.3.10)$$

En terme de logarithme décimal (1.3.10) s'écrit

$$E = \frac{\mu_{i(A)}^0 - \mu_{i(C)}^0}{ZF} + \frac{RT}{ZF \log e} \log \frac{a_{i(C)}}{a_{i(A)}} \quad (1.3.11)$$

Le terme

$$k = \frac{RT}{F \log e} \quad (1.3.12)$$

L'équation (1.3.12) représente la pente ou le potentiel de W. Nernst [20]. C'est un facteur important en électrochimie qui dépend de la température. Pour une cellule qui se comporte de façon idéale on a dans le tableau (1.3.1) les valeurs de  $k$  à différentes températures.

*Tableau 1.3.1 Variation de  $k$  avec la température*

T (°C)	$k$ (mV)
0	54.20
5	55.19
10	56.18
15	57.17
20	58.16
25	59.16
30	60.15
70	68.08

L'équation (1.3.11) peut être simplifiée

$$E = E^0 + \frac{k}{Z} \log a_i \quad (1.3.13)$$

Dans l'équation précédente  $E^\circ$  est une constante dite "potentiel standard de l'électrode" et constituée du potentiel chimique standard et de l'activité des ions dans le voisinage immédiat de l'électrode et dans l'électrolyte ;

$a_i$  est l'activité des espèces ioniques dans la phase dissoute.

La force électromotrice (emf) appelée aussi différence de potentiel (ddp) d'une cellule électrochimique est mesurée entre les deux électrodes. Chacun de ces électrodes doit être sensibles à la variation de l'activité de l'un des ions en solution.

Si dans la solution formée par l'électrolyte C se trouvent les ions  $i$  et  $j$  aux quels sont sensibles les électrodes A et B de la cellule électrochimique représentée par la figure 1.3, alors la force électrochimique mesurable entre les électrodes A et B est donnée par

$$E = E_i - E_j = E_i^0 + \frac{k}{Z} \log a_i - E_j^0 - \frac{k}{Z} \log a_j \quad (1.3.14)$$

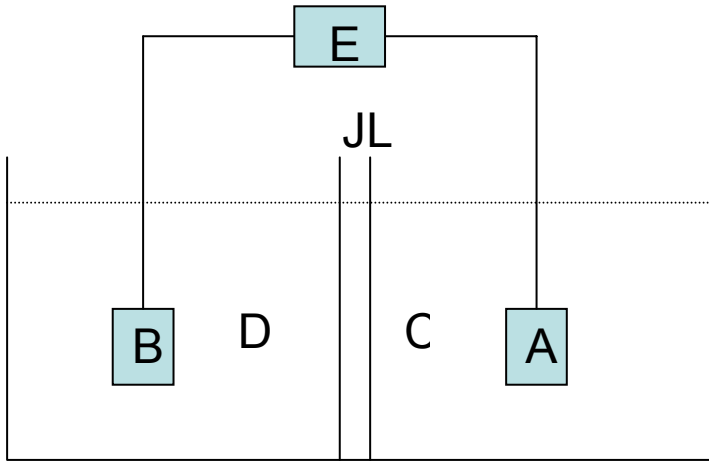
ou plus simplement

$$E = E^0 + \frac{k}{Z} \log \frac{a_i}{a_j} \quad (1.3.15)$$

Il s'agit de l'équation de W. Nernst [20] à la quelle obéit la variation de la force électromotrice d'une cellule électrochimique en fonction de l'activité des espèces en solution.  $E^\circ$  est une différence de potentiel standard caractéristique du couple d'électrodes, il ne dépend que de la température et de la pression.

Il existe des cas où la cellule utilisée est divisée en deux compartiments par une barrière poreuse dite "jonction liquide" pour éviter le mélange des solvants dans les deux compartiments (autour des deux électrodes) et réduire considérablement les migrations des ions. Néanmoins à travers la jonction liquide se crée par migration des ions, un potentiel dit potentiel de jonction liquide.

Figure 1.4 : Cellule électrochimique avec jonction liquide



A et B sont les électrodes, D et C deux électrolytes, JL est la jonction liquide et E la force électromotrice.

Par souci de simplicité, une cellule électrochimique est représentée plutôt par symboles que par les schémas. Si dans la figure 1.4, A et B sont des électrodes d'argent et que C et D sont des solutions de AgCl alors la cellule peut être représentée par



La force électromotrice (emf) d'une cellule est rapportée suivant la convention de Stockholm [21] comme étant le potentiel de l'électrode de droite moins celui de l'électrode de gauche. Le potentiel de toute électrode est un potentiel relatif, c'est pour cette raison qu'on note l'électrode qui sert de référence du côté gauche.

Le potentiel de jonction est fonction des activités des ions en solution au niveau de la jonction liquide des deux solutions et de leurs nombres de transport [1]

$$E_j = -k \int_1^2 \sum \frac{T_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (1.3.16)$$

$T_i$  et  $Z_i$  étant respectivement le nombre de transport et la charge ionique de l'espèce  $i$

Il est dès lors impossible de calculer le potentiel de jonction sans connaître les activités respectives de différents ions en présence.

Le calcul du potentiel de jonction ne peut se faire que par intégration de l'équation (1.3.16). La méthode d'intégration de Henderson dans H. Galster [1] est basée sur la convention que la concentration diminue linéairement entre 1 et 2 dans la zone de

jonction liquide. En supposant  $a_i \approx c_i$  (ce qui n'est valable que pour les solutions assez diluées) on aboutit à l'équation de Henderson sous sa forme la plus utilisée

$$E_j = k \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 + V'_1) - (U'_2 + V'_2)} \log \frac{(U'_1 + V'_1)_1}{(U'_2 + V'_2)} \quad (1.3.17)$$

dans l'équation (1.3.17)

$$U = \sum \lambda_+^\circ c_+ \text{ et } V = \sum \lambda_-^\circ c_- \quad (1.3.18)$$

pour respectivement les cations et les anions en solution indiqué par les indices 1 et 2.

$$U' = \sum \lambda_+^\circ c_+ |Z_+| \text{ and } V' = \sum \lambda_-^\circ c_- |Z_-| \quad (1.3.19)$$

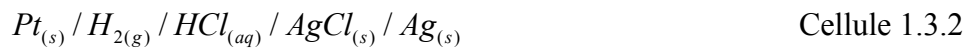
Dans les équations (1.3.18) et (1.3.19)

$c$  est la concentration en moles.L<sup>-1</sup>,  $\lambda^\circ$  est la conductivité limite équivalente et  $|Z_-|$  la valeur absolue de la charge de l'ion.

### 1.3.2 Potentiel standard d'une cellule électrochimique

Dans l'équation (1.3.15),  $E^\circ$  le potentiel standard est une différence entre les potentiels standards de chacun des électrodes constituant la cellule. Cependant un potentiel singulier ne peut être mesuré, chacun des deux potentiels standard est relativement déterminé par rapport à un potentiel de référence absolu. Nernst proposa d'utiliser l'électrode à hydrogène dont le potentiel a été arbitrairement fixé à 0.000 mV dans les conditions normales et à toutes les températures.

L'électrode standard à hydrogène consiste en une électrode de platine exposée à l'hydrogène gazeux à 1 atm (101325 Pa), elle immerge dans une solution contenant les ions  $H^+$  dont l'activité est égale à 1mole.L<sup>-1</sup>. Si l'électrode AgCl/Ag est l'électrode de référence alors



Dans cette cellule on a la réaction spontanée  $H_2 + 2AgCl \rightarrow 2HCl + 2Ag$  et la différence de potentiel de cette cellule est donnée par

$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - E_{2H^+/H_2}^0 - \frac{2RT}{F} \ln m_{HCl} \gamma_{HCl} \quad (1.3.20)$$

$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - 2k \log m_{HCl} \gamma_{HCl} \quad (1.3.21)$$

De cette équation on a

$$E_{AgCl/Ag}^0 = E + 2k \log m_{HCl} \gamma_{HCl} \quad (1.3.22)$$

Le potentiel  $E_{AgCl/Ag}^0$  peut être déterminé expérimentalement en mesurant les emf de plusieurs solutions diluées de HCl.

L'équation (1.3.22) peut s'écrire

$$E + 2k \log m_{HCl} = E_{AgCl/Ag}^0 - 2k \log \gamma_{HCl} \quad (1.3.23)$$

Selon G.N. Lewis et M. Randall [22]  $\log \gamma_{HCl}$  est proportionnel à  $\sqrt{I}$  et dès lors une représentation graphique du second membre de l'équation (1.3.33) versus  $\sqrt{I}$  donne la valeur de  $E_{AgCl/Ag}^0$  pour  $\sqrt{I}$  tendant vers 0.

Néanmoins à faibles concentrations le graphique n'est pas tout à fait linéaire et à l'avènement de la théorie de Debye-Hückel sur les électrolytes en solutions aqueuses

D.I. Hitchcock, N. Bjerrum et leurs collaborateurs [23-24] ont proposé une nouvelle façon d'extrapoler. Dans l'équation (1.3.33)  $\log \gamma_{HCl}$  est calculé suivant l'équation étendue de Debye-Hückel (1.2.37). Les mesures emf sont effectuées pour les solutions de HCl à concentrations modérées (1 mole.kg<sup>-1</sup> max). L'équation (1.3.33) devient

$$E + 2k \log m_{HCl} + \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} = E_{AgCl/Ag}^0 - 2kbI \quad (1.3.34)$$

A l'aide de cette équation on peut calculer le membre de gauche si les mesures de E ont été effectuées. Le membre de gauche (*m. de g.*) peut s'écrire

$$m. de g. = E_{AgCl/Ag}^0 - 2kbI \quad (1.3.35)$$

et sa représentation graphique contre I est linéaire et l'extrapolation donne la valeur de  $E_{AgCl/Ag}^0$ .

### 1.3.3 Déduction des coefficients d'activité des mesures potentiométriques.

La cellule 1.3.2 et l'équation (1.3.21) peuvent être écrits de façon générale :

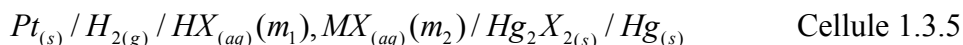
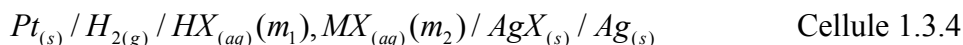


X est en générale un anion halogénure.

$$E = E_{réf.}^0 - 2k \log m_{HX} \gamma_{HX} \quad (1.3.36)$$

Si  $E_{réf.}^{\circ}$  est déterminé et que les deux électrodes sont sensibles aux ions donnés par l'électrolyte B en solution aqueuse. On peut alors à partir de l'équation (1.3.36) et à l'aide de l'équation (1.2.18) déterminer l'activité de l'espèce B puis déduire son coefficient d'activité si sa molalité ou molarité est connue.

Dans le cas des mélanges d'électrolytes plusieurs travaux ont été effectués [11-12,14] à molalité constante. Les mesures potentiométriques ont été réalisées à l'aide des cellules similaires à la cellule 1.3.3 telles que



$m_1$  et  $m_2$  sont des molalités respectives des espèces  $HX$  et  $MX$ .

Les emf des cellules 1.3.4 et 1.3.5 peuvent s'exprimer par la relation de Nernst

$$E = E_{réf.}^{\circ} - 2k \log \gamma_{H^+} \gamma_{X^-} m_1(m_1 + m_2) \quad (1.3.37)$$

Les coefficients d'activité sont donnés par

$$\gamma_{HX} = (\gamma_{H^+} \gamma_{X^-})^{1/2} \quad (1.3.38)$$

## 1.4 Le pH

### 1.4.1 Notions d'acide et de base

#### 1.4.1.1 Définitions

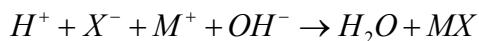
Selon Arrhénius dans H.Galster [1] un acide ou une base se dissocie complètement en solution aqueuse en donnant un proton ou un ion hydroxyle



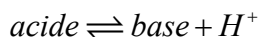
alors que pour un acide ou une base faible la dissociation est partielle



La neutralisation entre acide et base conduisant entre autres à une molécule d'eau selon la réaction



J.N. Brønsted et T.M. Lowry [25-27] ont défini par la suite plus complètement les acides et les bases. Pour ces deux auteurs, les acides et les bases sont des substances qui sont capables de donner ou d'accepter les ions hydrogènes tout en conduisant aux acides et aux bases conjuguées



Plus tard, G.N. Lewis [28] apporta encore une définition beaucoup plus générale des acides et des bases en se basant sur leurs configurations électroniques. Selon lui les acides sont des avides d'électrons et prêts à en accepter dans leurs structures électroniques alors que des bases ont des électrons en excès et donc prêts à les libérer. Concrètement un cation comme  $H^+$  est considéré comme un acide et un anion  $Cl^-$  comme une base.

Bjerrum dans H. Galster [1] réduisit les 4 concepts d'acide et de base en 3 catégories selon lui :

Les bases sont des accepteurs de protons (Brønsted) ou des donneurs d'électrons (Lewis). Les antiphasés sont des accepteurs de bases ou d'électrons (acide de Lewis). Les acides sont des donneurs de protons (Arrhénius et Brønsted).

#### 1.4.1.2 *Activité des protons en solution aqueuse*

Les protons participent à plusieurs équilibres acido-basiques et leur concentration dans les différents milieux est devenu un paramètre de grande importance en chimie. S.P.L Sørensen et K.L.Linderstrøm [29] introduisirent les premiers la notion de pH

Ils définirent une grandeur

$$pc_H = -\log c_{H^+} \text{ ou } c_{H^+} = 10^{-pc_H} \quad (1.4.1)$$

où p est un opérateur qui signifie “ $-\log_{10}$ ”

Plus tard on s'est rendu compte que ce n'était pas la concentration de  $H^+$  mais plutôt son activité. Actuellement la définition “notional” de pH est donnée par l'équation

$$pH = -\log \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^0} = -\log \frac{m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}}{a_{H^+}^0} \equiv pa_H \quad (1.4.2)$$

$a_{H^+}^0$  est l'activité standard des ions  $H^+$  à 1 mole.kg<sup>-1</sup>

Dès lors qu'un ion ne sait exister tout seul en solution, il n'est pas non plus possible de déterminer le coefficient d'activité du proton avec exactitude. Cependant comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2, différentes théories permettent de calculer de façon plus ou moins précise les coefficients d'activité des espèces moléculaires et ioniques en solution.

Une détermination expérimentale de pH se fait après standardisation à l'aide des solutions standard dont les pH ( $pH_s$ ) ont été préalablement établis par des méthodes extrêmement précises. Les solutions standards doivent être soigneusement calibrées et reproductibles. [1,30]

## 1.4.2 Echelle de pH

### 1.4.2.1 Solutions tampon et standard

Les solutions standard de pH sont des solutions dont le pH est connu et qui servent à calibrer les systèmes de mesure. Les solutions standard les plus utilisées sont des solutions tampons dont le pH ne change pas beaucoup ni dans le temps ni à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Considérons un système tampon de type RH/RM où RH est un monoacide faible et RM son sel de base forte. Pour le monoacide RH vaut

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{R^-}}{a_{RH}} = \frac{m_{H^+} \cdot m_{R^-}}{m_{RH}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{R^-}}{\gamma_{RH}} \quad (1.4.3)$$

La grandeur de la force avec laquelle une solution tampon résiste aux changements dans la concentration des ions  $H^+$  est appelée “ la capacité tampon ” notée  $\beta$  [30]. L'équation (1.4.3) montre qu'en première approximation la capacité tampon est déterminée par le changement du rapport  $\frac{m_{R^-}}{m_{RH}}$  sous l'influence de l'addition d'une faible quantité d'un acide ou d'une base. Si le rapport susmentionné ne change pas beaucoup, on est en présence d'une solution tampon à grande capacité.

En ajoutant une quantité  $\Delta m$  d'un acide fort ou d'une base, le rapport  $\frac{m_{R^-}}{m_{RH}}$  devient



$\frac{m_{R^-} + \Delta m}{m_{RH} - \Delta m}$ . Si  $m_{R^-}$  et  $m_{RH}$  sont très supérieurs à  $\Delta m$ , ce qui suppose que la quantité  $\Delta m$  ne

change pas considérablement l'équilibre de la solution tampon

$$\frac{m_{R^-} + \Delta m}{m_{RH} - \Delta m} \cong \frac{m_{R^-}}{m_{RH}} \quad (1.4.4)$$

La concentration totale du sel (obtenue après neutralisation de toute la quantité d'acide) est donnée par

$$m_{sel} = m_{R^-} + m_{RH} \quad (1.4.5)$$

Pour  $m_{R^-} = m_{RH}$  l'effet de  $\Delta m$  est minimal et d'après l'équation (1.4.3) l'acide faible RH doit être neutralisé jusqu'à la condition  $pH = -\log K_a$ .

Techniquement la détermination de la capacité tampon  $\beta$  implique une addition de 5 ml de NaOH ou de HCl avec une concentration  $c = 1 \text{ mole.L}^{-1}$  à 100 mL d'une solution tampon.

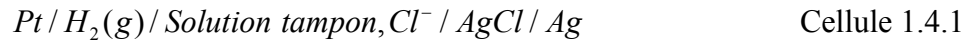
La différence de pH avant et après l'addition donne selon DIN [31]

$$\beta_t = \frac{0.005}{0.1 \Delta pH} \text{ (mole.L}^{-1}\text{)} \quad (1.4.6)$$

Les solutions tampons ont des pH assez stables et sont donc utilisées dans la détermination pratique de pH des solutions inconnues.

#### 1.4.2.2 Solutions standard primaires

Les pH des solutions tampons peuvent être attribués selon Bates [30] en ajoutant un peu d'ions chlorures dans les solutions tampons. En utilisant la cellule



La cellule 1.4.1 est appelée "cellule de Harned" [32].

Les mesures emf sont faites pour plusieurs solutions tampons contenant des concentrations décroissantes des chlorures. L'application de l'équation de Nernst à la réaction spontanée  $1/2 H_2 + AgCl \rightarrow Ag(s) + H^+ + Cl^-$  donne pour une pression de 1 atmosphère

$$E = E^0_{AgCl/Ag} - k \log \left( \frac{m_{H^+} \gamma_{H^+}}{m^0} \right) \left( \frac{m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}}{m^0} \right) \quad (1.4.7)$$

Or

$$\frac{m_{H^+} \gamma_{H^+}}{m^0} = a_{H^+} \quad (1.4.8)$$

alors (1.4.7) devient

$$p(a_{H^+} \gamma_{Cl^-}) = -\log(a_{H^+} \gamma_{Cl^-}) = \frac{E - E^0_{AgCl/Ag}}{k} + \log\left(\frac{m_{Cl^-}}{m^0}\right) \quad (1.4.9)$$

Le terme  $p(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})$  de l'équation (1.4.9) est appelé “fonction acidité” [30] et

$E^0_{AgCl/Ag}$  est le potentiel normal de l'électrode de référence préalablement déterminé et  $m^0 = 1 \text{ mole.kg}^{-1}$ .

L'extrapolation de la fonction acidité (1.4.9) à  $m_{Cl^-}$  tendant vers 0 donne

$$\begin{aligned} \lim_{m \rightarrow 0} \left[ \frac{E - E^0_{AgCl/Ag}}{k} + \log\left(\frac{m_{Cl^-}}{m^0}\right) \right] \\ = p(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})^0 = pa_{H^+} - \log \gamma_{Cl^-}^0 \end{aligned} \quad (1.4.10)$$

$\gamma_{Cl^-}^0$  est “le coefficient d'activité limite des ions chlorures” [33]

L'équation (1.4.10) peut s'écrire

$$pa_{H^+} = p(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})^0 + \log \gamma_{Cl^-}^0 \quad \text{ou} \quad pH = p(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})^0 + \log \gamma_{Cl^-}^0 \quad (1.4.11)$$

Dans l'équations (1.4.11)  $\log \gamma_{Cl^-}^0$  est déterminé par la convention de R.G. Bates et E.A. Guggenheim [34] selon la quelle le coefficient d'activité limite du chlorure peut être donné par l'équation de Debye-Hückel (1.2.35)

$$\log \gamma_{Cl^-}^0 = -\frac{A\sqrt{I}}{(1 + Ba\sqrt{I})} \quad (1.4.12)$$

Dans cette équation il est assumé  $Ba = 1.5 (\text{mole.kg}^{-1})^{-1/2}$  pour toutes les températures entre 5 et 50 °C

$$\log \gamma_{Cl^-}^0 = -\frac{A\sqrt{I}}{(1 + 1.5\sqrt{I/m^0})} \quad (1.4.13)$$

Les équations (1.4.11) et (1.4.13) donnent

$$pH = p(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})^0 - \frac{A\sqrt{I}}{(1 + 1.5\sqrt{I/m^0})} \quad (1.4.14)$$

La cellule de Harned déjà utilisée par Bates et le laboratoire du NIST [30,35] est recommandée par IUPAC [36,37] pour déterminer de façon thermodynamique le pH des solutions.

Une solution dont le pH a été établi par cette méthode est appelée “standard primaire” son pH est noté pH<sub>PS</sub> (PS : primary standard). La valeur pH<sub>PS</sub> représente la meilleure approximation de l’activité des protons en solution du tampon. Pour permettre l’application de la convention de Bates et Guggenheim ces solutions tampons ont une force ionique inférieure à 0.1 mole.L<sup>-1</sup>. Elles ont une pureté de préparation reproductible et provoquent un potentiel de jonction minimal lorsqu’une cellule avec jonction est utilisée. Le tableau 1.4.1 montre les valeurs de pH<sub>PS</sub> des solutions standard primaires types.

*Tableau 1.4.1 Valeurs de pH<sub>PS</sub> des solutions standard primaires à 0-50°C [36]*

Standard	0°C	10°C	25°C	37°C	50°C
A	-	-	3.557	3.548	3.549
B	3.863	3.820	3.776	3.756	3.749
C	4.000	3.997	4.005	4.022	4.050
D	6.984	6.923	6.865	6.841	6.833
E	7.534	7.472	7.413	7.386	7.367
F	9.464	9.332	9.180	9.088	9.011
G	10.317	10.179	10.012	9.910	9.828

Dans le tableau 1.4.1 :

A : potassium hydrogène tartrate (à 25°C)

B : 0.05 mole.kg<sup>-1</sup> potassium di-hydrogène citrate

C : 0.05 mole.kg<sup>-1</sup> potassium hydrogènephthalate

D : 0.025 mole.kg<sup>-1</sup> hydrogène phosphate + 0.025 mole.kg<sup>-1</sup> potassium di-hydrogène phosphate.

E : 0.03034 mole.kg<sup>-1</sup> di sodium hydrogène phosphate + 0.008695 mole.kg<sup>-1</sup> potassium di-hydrogène phosphate.

F : 0.01 mole.kg<sup>-1</sup> di sodium tétraborate

G : 0.025 mole.kg<sup>-1</sup> sodium hydrogène carbonate + 0.025 mole.kg<sup>-1</sup> sodium carbonate.

Le biphtalate de potassium est le standard primaire dont la qualité a été la plus étudiée [38-41]. Il constitue le standard le plus reconnu et de fait son pH est dit “valeur de pH standard de référence” et noté RVS (Reference value standard)

A une molalité de 0.05 moles.kg<sup>-1</sup> et à 25°C, le biphtalate de potassium a un pH = 4.005. La solution RVS a été utilisée pour déterminer les pH des solutions standard dites “solutions standard opérationnelles” (dont le pH est noté pH<sub>OS</sub>). Selon A.K. Covington et ses collaborateurs [42] la valeur de pH<sub>OS</sub> est déterminée en utilisant la cellule suivante



Dans cette cellule les deux jonctions liquides sont des capillaires verticales de 1mm de diamètre intérieur. Comme le potentiel de jonction n’est pas éliminé, l’incertitude liée à ces solutions augmente considérablement aux pH extrêmes. Les valeurs de pH<sub>OS</sub> pour certaines solutions recommandées par IUPAC sont données dans le tableau 1.4.2

*Tableau 1.4.2 Valeurs de pH<sub>OS</sub> de quelques solutions standard opérationnelles [42]*

Standard	0	10	25	37	50
K	-	-	1.479	1.490	1.503
L	-	3.470	3.492	3.519	3.558
M	4.664	4.652	4.644	4.647	4.650
N	-	6.419	6.259	6.143	6.030
O	9.475	9.347	9.182	9.074	8.983

Dans ce tableau :

K : 0.1 mole.kg<sup>-1</sup> potassium tétraxalate

L : 0.05 mole.kg<sup>-1</sup> hydrogène di- glycolate

M : 0.1 mole.kg<sup>-1</sup> acide acétique et 0.1 mole.L<sup>-1</sup> acétate de sodium

N : 0.02 mole.kg<sup>-1</sup> Pipérazine phosphate

O : 0.05 mole.kg<sup>-1</sup> di- sodium tétraborate

#### 1.4.2.3. Solutions standard secondaires

Il s'agit des solutions standards dont le pH notés pH<sub>SS</sub> (secondary standard) est établi en utilisant la cellule de Harned ou par comparaison avec une solution standard primaire par utilisation d'une cellule avec double jonction faite de deux électrodes à hydrogène [36]. Quand la solution standard primaire utilisée est de composition chimique nominale similaire à celle de la solution secondaire, une cellule constituée par une électrode de référence et d'une électrode d'hydrogène ou d'une électrode de verre peut aussi être utilisée [36].

Les solutions standard secondaires ne répondent pas à toutes les propriétés exigées pour les solutions standard primaires. Entre autres propriétés non satisfaites : la grande qualité chimique des solutions est difficile à réaliser ; ces solutions présentent un grand potentiel de jonction lorsqu'une électrode avec jonction est utilisée ou alors la convention de Bates et Guggenheim n'est pas appropriée. Le tableau 1.4.3 donne quelques solutions standard secondaires et leur pH à différentes températures.

Tableau 1.4.3 Valeurs de pH<sub>SS</sub> des standards secondaires à 0-50°C [36]

Standard	0°C	10°C	25°C	37°C	50°C
A <sub>1</sub>	1.67	1.67	1.68	1.69	1.71
B <sub>1</sub>	-	3.47	3.49	3.52	3.56
C <sub>1</sub>	4.68	4.67	4.65	4.66	4.68
D <sub>1</sub>	4.74	4.73	4.72	4.73	4.75
E <sub>1</sub>	6.58	6.45	6.29	6.16	6.06
F <sub>1</sub>	8.47	8.14	7.70	7.38	7.07
G <sub>1</sub>	9.51	9.36	9.19	9.09	9.01
H <sub>1</sub>	13.42	13.00	12.45	12.07	11.71

Dans ce tableau :

A<sub>1</sub> : 0.05 mole.kg<sup>-1</sup> potassium hydrogène tétraxalate

B<sub>1</sub> : 0.05 mole.kg<sup>-1</sup> sodium hydrogène diglycolate

$C_1$  : 0.1 mole.L<sup>-1</sup> acide éthanoïque + 0.1 mole.L<sup>-1</sup> éthanoate de sodium

$D_1$  : 0.01 mole.L<sup>-1</sup> acide éthanoïque + 0.1 mole.L<sup>-1</sup> éthanoate de sodium

$E_1$  : 0.02 mole.kg<sup>-1</sup> pipérazine phosphate

$F_1$  : 0.05 mole.kg<sup>-1</sup> + 0.01667 mole.kg<sup>-1</sup> tris 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1,3 propanediol

$G_1$  : 0.05 mole.kg<sup>-1</sup> di- sodium tétraborate

$H_1$  : Hydroxyde de calcium saturé (à 25°C)

Les solutions standard primaires et secondaires doivent être accompagnées d'un certificat d'un institut de métrologie pour être considérées comme matériel de référence certifié "CRM" (certified reference material).

#### ***1.4.2.4 Solutions standard à usage technique***

Les solutions standard peuvent être réalisées en fonction des besoins spéciaux tels que les valeurs extrêmes des pH des échantillons à étudier, leur force ionique très différente de 0.1, la grande température de mesure, etc....

Selon les recommandations des auteurs [31], le pH d'une solution standard à usage technique est déterminé par comparaison avec 2 solutions standard primaires de pH comparables en utilisant une électrode de verre de pH par exemple.

Il n'existe pas de composition chimique préétablie et dès lors ces solutions sont réalisées en fonction des besoins. Le pH de ces solutions contient le potentiel de jonction résiduel.

Le tableau 1.4.4 donne certaines solutions standard à usage technique et leurs pH.

*Table 1.4.4 Valeurs de pH de quelques solutions standard à usage technique [31]*

Standard	0°C	10°C	20°C	25°C	50°C
A	1.08	1.09	1.09	1.09	1.11
B	-	3.10	3.07	3.06	3.04
C	4.67	4.66	4.65	4.65	4.68
D	9.48	9.37	9.27	9.23	9.00
E	-	13.37	12.96	12.75	11.98

Dans ce tableau :

A : 0.1 mole.L<sup>-1</sup>acide chlorhydrique

B : 20 g.L<sup>-1</sup> glycine, 10 g.L<sup>-1</sup> chlorure de sodium et 0.05 mole.L<sup>-1</sup>d'acide chlorhydrique

C : 0.1 mole.L<sup>-1</sup>hydroxyde de sodium et 0.2 mole.L<sup>-1</sup> d'acide acétique.

D : 1 l de 0.2 mole.L<sup>-1</sup>acide borique et 0.55 l de 0.2 mole.L<sup>-1</sup>hydroxyde de sodium.

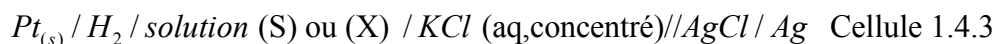
E : 0.1 mole.L<sup>-1</sup>hydroxyde de sodium

#### 1.4.2.5 Définition opérationnelle de pH

Les mesures de pH des solutions à l'aide d'une cellule de Harned prennent beaucoup de temps et s'avèrent impossibles à réaliser dans les mesures routinières de pH. Dans la pratique, les mesures de pH se font de façon "opérationnelle" [30] et sont en fait des comparaisons entre les valeurs de pH des solutions inconnues et ceux des solutions standard. Si dans la cellule 1.4.1 la solution tampon standard est remplacée par une solution inconnue (X) et qu'on a les mêmes conditions expérimentales de température et la même pression d'hydrogène, alors le pH de la solution inconnue pH(X) est donné comparativement au pH de la solution standard (pH<sub>S</sub>) par la relation

$$pH(X) = pH_S + \frac{E(S) - E(X)}{k} \quad (1.4.15)$$

Lorsqu'on utilise une cellule avec jonction de type



Le pH de la solution inconnue est donnée par

$$pH(X) = pH_S + \frac{E(S) - E(X)}{k} + \frac{E_{j(S)} - E_{j(X)}}{k} \quad (1.4.16)$$

Le 3<sup>ème</sup> terme du 2<sup>ème</sup> membre de cette équation représente le potentiel de jonction résiduel. Dans les conditions où le potentiel de jonction est minimisé ou éliminé, alors la valeur pH(X) représente l'activité des ions H<sup>+</sup>. Cette condition n'est atteinte que si le potentiel de jonction ne varie pas ou change très peu lorsque la solution inconnue remplace la solution standard dans la cellule de mesure. Ceci suppose des solutions similaires qualitativement et quantitativement.

#### ***1.4.2.6 Echelle opérationnelle du NIST et de BSI***

La définition opérationnelle du pH a été adoptée par plusieurs groupes de standardisation à travers le monde dont les USA, la Grande Bretagne, le Japon etc... Il a été par ailleurs recommandé par l'IUPAC [34,43-46].

Pour le NIST l'échelle opérationnelle se base sur l'attribution des valeurs de pH (S) aux solutions standards de façon primaire et secondaire décrite dans le paragraphe 1.4.2.2 et comme le montre le tableau 1.4.1, l'échelle du NIST est une échelle multistandards[47] du moment que 2 des 7 standards primaires peuvent être utilisés pour définir une échelle de mesure de pH. Il y a alors risque de définir plusieurs valeurs de pH pour une même solution.

La BSI (British Standards Institution) a défini une échelle opérationnelle légèrement différente [44]. Il s'agit d'une échelle qui n'est basée que sur seul standard le biphtalate de potassium  $0.05 \text{ mole.kg}^{-1}$ .

Le pH de ce standard est attribué en utilisant une cellule sans jonction [48] alors que pour les autres standards le  $\text{pH}_S$  est attribué en utilisant une cellule avec jonction et sans pouvoir éliminer le potentiel de jonction résiduel. Il est évident que cette échelle est facile à réaliser mais que le  $\text{pH}(X)$  mesuré pour une solution inconnue correspond moins à l'activité thermodynamique des protons que celui obtenu dans le cas de l'échelle du NIST. Les différences deviennent considérables pour les solutions aux pH extrêmes pour lesquelles le potentiel de jonction difficilement évaluable devient assez important. Néanmoins le problème de multidéfinition posée dans le cas de l'échelle du NIST ne se pose pas ici.

### ***1.4.3 Détermination potentiométrique de pH***

#### ***1.4.3.1 Electrodes de verre de pH***

La mesure de l'activité des ions  $\text{H}^+$  ne peut se faire qu'avec une cellule dont l'une des électrodes est sensible à ces ions. Entre autres électrodes sensibles aux protons les électrodes d'hydrogène, électrode à quinhydrone, électrode de verre etc...

Les électrodes à hydrogène sont souvent utilisées dans la cellule de Harned pour déterminer le pH des solutions standard primaires ou secondaires. Les électrodes de verre



de pH sont les plus utilisées actuellement dans les mesures de pH. Une électrode ne pouvant fonctionner toute seule, les électrodes de mesure de pH sont couplées avec des électrodes de référence de type  $AgX/Ag$  ou  $Hg_2X_2/Hg$  où X est le plus souvent un anion halogénure. Suite à la toxicité du mercure le  $Hg_2X_2/Hg$  comme électrode de référence est de moins en moins utilisé. Actuellement les électrodes de référence  $AgX/Ag$  peuvent être équipées de jonction liquide de différente sorte et dans le commerce les jonctions liquide en céramique sont celles qu'on retrouve le plus [1]

En observant l'équation de Henderson (équation 1.3.17) on se rend compte que pour minimiser le potentiel de jonction qui s'installe lors des mesures, l'électrolyte de référence doit être composé d'ions les plus équivalents transférant possible et être le plus concentré possible. De telles conditions sont remplies par le KCl dont les conductivités limites équivalentes des deux ions sont similaires [2]. Le KCl est souvent utilisé comme électrolyte de référence à concentration supérieure à  $3\text{mole.L}^{-1}$ . La cellule électrochimique constituée lorsqu'on mesure le pH d'une solution inconnue



Dans cette cellule GE représente l'électrode de verre (glass electrode)

La différence de potentiel de cette cellule est donnée par

$$E = E^0_{GE} - E^0_{AgCl/Ag} + k' \log a_{Cl^-} + k' \log a_{H^+} + E_{j_x} \quad (1.4.17)$$

$$E = E^0_{SGE} + k' \log a_{H^+} + E_{j_x} \quad (1.4.18)$$

avec

$$E^0_{SGE} = E^0_{GE} - E^0_{AgCl/Ag} + k' \log a_{Cl^-} \quad (1.4.19)$$

L'équation (1.4.19) représente le potentiel normal apparent de la cellule 1.4.4, la notation SGE (single glass electrode) signifie qu'il s'agit d'un système de cellule où l'électrode de verre ne se trouve pas dans une même structure compacte que l'électrode de référence.

$k'$  représente la pente nernstienne de la cellule 1.4.4 et, suite à la dissociation des groupes fonctionnels à la surface de l'électrode de verre, cette pente n'est pas idéale et on a  $k' < k$  [49-51].

L'électrode de référence peut être combinée avec l'électrode de verre dans une seule et même unité structurale et dans ce cas on parle d'électrode de verre de pH combinée (CGE : combined pH glass electrode). Il s'agit d'une électrode très maniable et

d'utilisation facile et du coup elle est l'électrode de mesure de pH la plus utilisée dans les mesures routinières de pH.

Dans le cas d'une électrode de verre de pH combinée les équations (1.4.18) et (1.4.19) peuvent s'écrire

$$E = E^{0'}_{CGE} + k' \log a_{H^+} + E_{j_x} \quad (1.4.20)$$

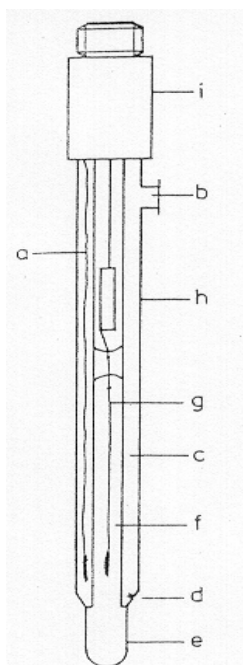
et

$$E^{0'}_{CGE} = E^0_{GE} - E^0_{AgCl/Ag} + k' \log a_{Cl^-} \quad (1.4.21)$$

$E^{0'}_{CGE}$  est une constante pour cette électrode de verre de pH qui dépend de la température et de la nature et de la concentration de l'électrolyte de référence. Il peut être déterminé en interceptant la fonction  $E$  vs  $\log a_{H^+}$  si l'on peut connaître l'activité des protons et si le potentiel de jonction peut être connu avec précision ou s'il peut être éliminé. La pente  $k'$  peut être aussi par la même occasion déterminée par cette fonction.

La figure 1.5 montre la construction schématique d'une électrode de verre de pH combinée de laboratoire.

*Figure 1.5 Schéma d'une électrode de verre de pH combinée de laboratoire*



- a : système de référence
- b : ouverture de remplissage
- c : électrolyte de référence
- d : jonction liquide
- e : membrane de verre
- f : tampon interne
- g : système d'électrode interne
- h : manche d'électrode
- i : tête d'électrode

### 1.4.3.2 Calibrage d'une électrode de verre de pH combinée

La différence de potentiel de l'électrode de verre de pH peut être lue sur un pH mètre après amplification du signal. Actuellement les pH mètres digitaux contrôlés par des microprocesseurs sont les plus utilisés. Dans ces pH mètres la valeur emf est automatiquement transformée en pH par calcul en utilisant la définition opérationnelle. On peut ainsi lire la différence de potentiel dans l'échelle potentiel ou le pH dans l'échelle pH sur le même pH mètre pour une même solution.

Pour faire des mesures correctes, un calibrage du système pH mètre- électrode est nécessaire. Le calibrage se fait à l'aide des solutions standards et les pH mètres modernes permettent un calibrage jusqu'avec 5 solutions standards. Le calibrage avec une seule solution standard de pH ( $pH_s$ ) est insuffisant notamment pour la détermination du potentiel normal apparent et de la pente  $k'$  de l'électrode de verre combinée.

La valeur de  $pH(X)$  mesurée est d'autant plus erronée que la différence  $pH(X)-pH_s$  est grande. Néanmoins une pente prédéterminée par le manufacturier peut être utilisée dans ce cas et contribuer à diminuer l'incertitude sur la valeur de  $pH(X)$  [36]. La plupart des mesures routinières de pH se font après calibrage du système électrode-pH mètre avec 2 solutions standard de  $pH_{s_1}$  et de  $pH_{s_2}$ . On parle alors dans ce cas de procédure de calibrage avec 2 solutions standards (ou à 2 points) ou de " bracketing procedure" recommandée par IUPAC [36]. Les deux solutions standard sont choisies de façon à ce que leur pH soit immédiatement en dessous et au-dessus de la valeur attendue pour la solution inconnue.

Dans certaines situations un choix de standards sur un domaine beaucoup plus étendu peut être meilleur que celui des standards encadrant immédiatement l'inconnue [36]. Si les différences de potentiel de la cellule 1.4.4 obtenues pour les solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $X$  sont respectivement  $E(S_1)$ ,  $E(S_2)$  et  $E(X)$ , le  $pH(X)$  mesuré pour la solution inconnue est donné par la relation opérationnelle du pH

$$pH(X) = pH_{s_1} + \frac{E(S_1) - E(X)}{k_1'} + \frac{E_{j_x} - E_{j_s}}{k_1'} \quad (1.4.22)$$

avec

$$k_1' = \frac{E(S_1) - E(S_2)}{pH_{S_2} - pH_{S_1}} \quad (1.4.23)$$

$k_1'$  de l'équation (1.4.23) représente la pente de l'électrode de verre de pH lors d'un calibrage avec deux solutions standard.

Un calibrage du système électrode de verre- pH mètre avec plus de deux standards est appelée “calibrage à multiple points” [51,52]. La fonction de calibrage est obtenue par la représentation graphique de  $E$  vs  $pH_S$  et elle est de la forme de l'équation de Nernst

$$E = E^{0'}_{CGE} - k_2' pH_S \quad (1.4.24)$$

Dans cette équation  $k_2'$  est la pente de l'électrode lors d'un calibrage avec 3 solutions standard. La valeur de  $pH(X)$  est obtenue par interpolation dans la fonction de calibrage (équation 1.4.21) et est donnée par la relation

$$pH(X) = \frac{E^{0'}_{CGE} - E(X)}{k_2'} \quad (1.4.25)$$

Les constantes  $k_1'$  et  $k_2'$  contiennent les contributions des potentiels de jonction liquide qui dépendent entre autre de la série et du nombre des solutions standard utilisées.

Selon certains auteurs [51,53] le calibrage à multiple- points est meilleur que celui à 1 ou à 2 points car il contribue à diminuer l'incertitude liée à la valeur mesurée. Une meilleure consistance de pH est obtenue dans tout le domaine couvert par les solutions standard utilisées. La fonction de calibrage représentée par l'équation 1.4.24 est linéaire et doit le rester pour déduire de bonnes valeurs de  $pH(X)$  pour des solutions inconnues. Dans le cas où cette fonction ne serait pas linéaire un calibrage à 2 points peut être préférable selon IUPAC [36].

## ***II. Partie expérimentale***

### ***2.1 Appareillage et réactifs***

#### ***2.1.1 Appareillage***

Les électrodes de verre de pH combinées de Metrohm (Long life électrode Metrohm numéro de référence 60232100) ont été utilisées. Elles sont équipées de jonction liquide en céramique avec KCl 3 moles.L<sup>-1</sup> comme électrolyte de référence.

Deux pH mètres ont été utilisés pour mesurer le potentiel et le pH : le pH mètre Orion modèle 420A (ATI Orion) avec une résolution de 0.1mV et 0.01pH et le pH mètre consort modèle C 832 avec une résolution de 0.1mV et 0.001pH.

Le dosimate 665 de Metrohm (n° de référence 8.665.1013) a été utilisé pour réaliser différentes solutions mélanges. Le titrimètre Titrilab<sup>TM</sup> avec auto- burette ABU 91 de Radiomètre a contribué pour calibrer des solutions de HCl et HNO<sub>3</sub> par titrage acido-basique.

Les densités de certaines solutions ont été déterminées à l'aide du densitomètre "The Paar precision density meter model DMA 02D" de Antony Paar. Toutes les solutions étudiées ont été maintenues sous une atmosphère d'azote (Azote 5.0, 99.999 vol % de Messer Belgium) pour éviter la contamination de ces solutions par le dioxyde de carbone de l'air. La température des solutions était maintenue constante à (25 ± 0.2) °C à l'aide du thermostat MGW Lauda-Haake type 429.

#### ***2.1.2 Réactifs***

Les solutions concentrées de HCl (Chem-lab, 37% pa) et HNO<sub>3</sub> (Vel, 60% pa) ont été utilisées pour préparer différentes solutions de HCl et de HNO<sub>3</sub>

Les sels KCl et KNO<sub>3</sub> (Merck- Eurolab, pa) ont servi à préparer les solutions de KCl et de KNO<sub>3</sub>. Le biphtalate de potassium solide (Fluka, biochimika microselecta substance) a été utilisée pour préparer des solutions standard à force ioniques adaptées.

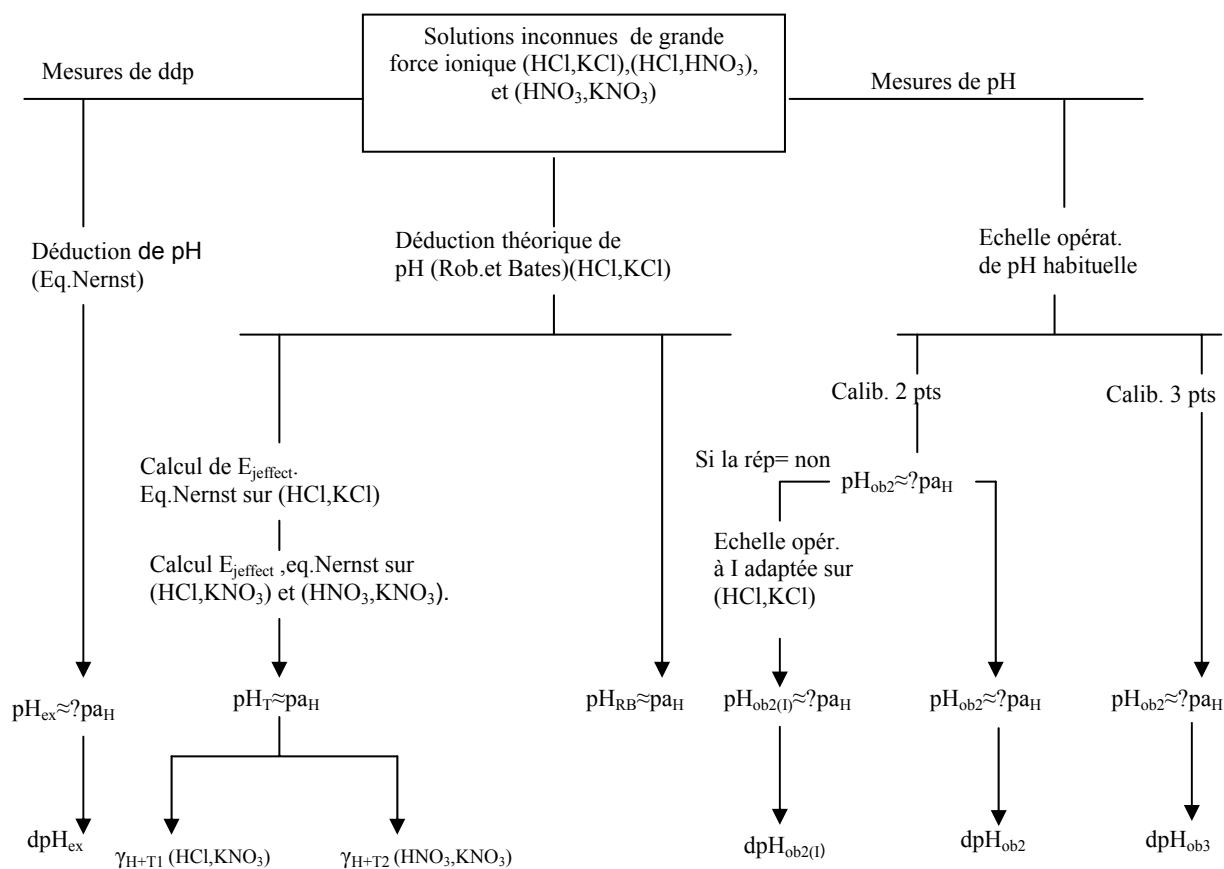
Les solutions 4 moles.L<sup>-1</sup> de HCl et HNO<sub>3</sub> ont été préparées à partir des solutions concentrées et elles ont été calibrées par titrage acido-basique par le NaOH 0.5 moles.L<sup>-1</sup> (Solution standard de Fluka). A partir de ces solutions stocks ainsi constituées les solutions de HCl et HNO<sub>3</sub> de 3, 2.5, 2, 1, 0.5, et 0.1 moles.L<sup>-1</sup> ont été préparées. Les solutions de KCl et KNO<sub>3</sub> de mêmes concentrations ont été préparées et ainsi les mélanges (HCl, KCl); (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) de forces ioniques 3, 2.5, 2, 1, 0.5 et 0.1 moles.L<sup>-1</sup> ont pu être réalisées en mélangeant les solutions adéquates. Pour respecter le principe de Brønsted [54], le pourcentage de HCl et celui de HNO<sub>3</sub> dans différents mélanges varie entre 0.15 et 2.5% de la force ionique totale.

Les solutions standards 0.1moles.L<sup>-1</sup> HCl titrisol (Merck eurolab) et les solutions tampons 0.05 mole.L<sup>-1</sup> KH tétraxalate (Fluka buffer solution) et 0.05 mole.L<sup>-1</sup> KH phtalate (Fluka buffer solution) ont servi au calibrage des systèmes électrode – pH mètre.

L'eau deux fois désionisée par le système Aqualang wasseraufbereitung Zürich a été utilisée pour préparer toutes les solutions aqueuses.

Le tableau suivant montre une vue générale de l'ensemble des mesures et calculs qui seront développés dans la partie expérimentale, les termes et symboles employés seront expliqués ultérieurement au fur et à mesure du développement de la partie expérimentale.

**Tableau 2.1 : *Aperçu général des expériences et calculs***



## 2.2 Mesures préliminaires

### 2.2.1 Standardisation des solutions de $HCl$ et de $HNO_3$

Pour connaître exactement leur concentration, les solutions semi - concentrées sont diluées pour permettre un titrage acide - basique par le  $NaOH$   $0.5 \text{ moles.L}^{-1}$ . Les nombres de dilution et les concentrations obtenues après titrage sont donnés dans le tableau 2.2.

*Tableau 2.2 Concentrations calculées après titrage acido-basique pour les solutions de  $HCl$  et de  $HNO_3$*

Solution (X)	Nombre de dilutions et volume (ml)	$V_{\text{tot}}$ moy. $NaOH$ $0.5M$ (ml)	$C_{\text{moy}}$ (mole/l) (n=4)	$C_{(X)}$ (mole.L <sup>-1</sup> )
$HCl \approx 4\text{mol.L}^{-1}$	8, 20ml	19.881	$0.4970 \pm 0.0004$	$3.9762 \pm 0.0034$
$HNO_3 \approx 4\text{mol.L}^{-1}$	8, 20ml	19.699	$0.4925 \pm 0.0003$	$3.9398 \pm 0.0022$

Ce sont des solutions stocks dont les concentrations sont exactement connues et qui serviront pour les préparations ultérieures.

### 2.2.2 Mesures densitométriques

Toutes les solutions ont été préparées dans l'échelle de concentration molaire. Pour pouvoir effectuer certains calculs des paramètres thermodynamiques, une conversion à la molalité a été nécessaire. En effet l'échelle de concentration molale est la plus utilisée dans l'expression et le calcul des paramètres thermodynamiques.

La molarité et la molalité sont liées par la relation (2.2.1)



$$m_i = \frac{1000c_i}{1000d_s - \sum_{i=1}^n c_i M_i} \quad (2.2.1)$$

avec  $d_s$  la densité de la solution,  $c_i$  la concentration molaire de l'espèce  $i$  et  $M_i$  sa masse moléculaire.

Pour une solution d'électrolytes la densité est donnée par [55]

$$d_s = \frac{\sum Q_i c_i d_i}{\sum Q_i c_i} \quad (2.2.2)$$

Dans cette équation  $d_i$  est la densité de la solution pure de  $i$  à la même force ionique que le mélange.  $Q_i = 1$  pour les électrolytes de type 1:1 et  $c_i$  est la concentration de  $i$ .

L'équation (2.2.2) montre donc que la densité d'une solution mélange est calculable sur base des densités des solutions standard constituant le mélange et ayant la même force ionique que ce dernier.

Les solutions binaires de (HCl, KCl) de forces ioniques 3, 2, 1, 0.5 et 0.1 mole.L<sup>-1</sup> et les solutions binaires (HCl, KNO<sub>3</sub>), (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) de forces ioniques 2.5, 2, 1, 0.5 et 0.1 mole.L<sup>-1</sup> ont été préparées et étudiées. Dans le but de pouvoir déterminer les molalités de ces solutions, leurs densités ont été déterminées suivant la relation (2.2.2). Ceci nécessite une détermination préalable des densités des solutions de HCl, KCl, HNO<sub>3</sub> et KNO<sub>3</sub> seuls de même force ionique que les mélanges.

Le principe de fonctionnement du densitomètre est basé sur le changement de fréquence naturelle de la cavité oscillateur en forme de U quand elle est remplie du liquide dont on doit déterminer la densité. Le liquide est ensuite mis à vibrer et à travers le changement de fréquence, sa densité peut être calculée.

Soit un densitomètre dont la cavité pèse une masse  $m$ , qui est suspendue sur un ressort de constante  $C$  et dont le volume  $V$  est rempli d'un liquide de densité  $d$ .

La fréquence naturelle du système est donnée par

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{dV + M}} \quad (2.2.3)$$

La période est alors donnée par

$$T = \frac{1}{f} = 2\pi \sqrt{\frac{dV + M}{C}} \quad (2.2.4)$$

En prenant le carré de cette équation et en posant  $A = \frac{4\pi^2 V}{C}$  et  $B = \frac{4\pi^2 M}{C}$

l'équation (2.2.4) devient

$$T^2 = A d + B \quad (2.2.5)$$

et pour une différence de densité

$$d_1 - d_2 = k_d (T_1^2 - T_2^2) \quad (2.2.6)$$

avec  $k_d = 1/A$

A l'aide de cette relation on peut calculer la densité d'une solution inconnue par rapport à une solution de référence dont la densité est connue si  $k_d$  est aussi connu.  $k_d$  est une constante qui contient le volume de la cavité et la constante  $C$  du ressort et peut donc être considérée comme une constante caractéristique de l'appareil. Elle peut être obtenue lors du calibrage par mesures effectuées sur les échantillons de densité connue.

### **2.2.2.1 Calibrage du densitomètre**

A 25°C le calibrage du densitomètre s'est effectué à l'aide de l'eau désionisée et de l'air. La densité de l'eau est de 0.99707 g.ml<sup>-1</sup> à 25°C [2] et la période mesurée est de  $T = 1566503$

Pour l'air la densité est de 0.00117457 g.ml<sup>-1</sup>[56] et la période est de  $T = 1117028$ .

Dans ces conditions, la constante du densitomètre est calculée à partir de l'équation (2.2.6) et une valeur de  $k_d = 0.825661.10^{-12}$  est trouvée.

### **2.2.2.2 Mesures de densité des solutions**

Les tableaux 2.3 et 2.4 montrent les périodes mesurées et les densités correspondantes selon l'équation (2.2.6) si l'eau sert de standard. Les solutions mesurées sont des solutions pures de HCl, HNO<sub>3</sub>, KCl, KNO<sub>3</sub> seuls à différentes concentrations allant de 0.1 à 3 moles.L<sup>-1</sup>.

*Tableau 2.3 Densités des solutions de HCl et de HNO<sub>3</sub>*

Solutions	T	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )
HCl 3moles.L <sup>-1</sup>	1585779	1,047240
HCl 2,5moles.L <sup>-1</sup>	1582684	1,039143
HCl 2moles.L <sup>-1</sup>	1579568	1,031007
HCl 1 moles.L <sup>-1</sup>	1573084	1,014129
HCl 0,5 moles.L <sup>-1</sup>	1569880	1,005815
HCl 0,1 moles.L <sup>-1</sup>	1567332	0,999215
HNO <sub>3</sub> 2,5 moles.L <sup>-1</sup>	1597600	1,078310
HNO <sub>3</sub> 2 moles.L <sup>-1</sup>	1591590	1,062485
HNO <sub>3</sub> 1 moles.L <sup>-1</sup>	1579102	1,029792
HNO <sub>3</sub> 0,5 moles.L <sup>-1</sup>	1572803	1,013399
HNO <sub>3</sub> 0,1 moles.L <sup>-1</sup>	1567726	1,000235

*Tableau 2.4 Densités des solutions de KCl et de KNO<sub>3</sub>*

Solutions	Période T	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )
KCl 3 moles.L <sup>-1</sup>	1616566	1,1286424
KCl 2,5moles.L <sup>-1</sup>	1608724	1,1077592
KCl 2 moles.L <sup>-1</sup>	1600482	1,0859202
KCl 1mole.L <sup>-1</sup>	1583444	1,0411300
KCl 0,5moles.L <sup>-1</sup>	1575207	1,0196481
KCl 0,1 moles.L <sup>-1</sup>	1568556	1,0023842

*Tableau 2.4 Densités des solutions de KCl et de KNO<sub>3</sub> (suite)*

Solutions	Période T	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )
KNO <sub>3</sub> 2,5 moles.L <sup>-1</sup>	1623179	1,1463303
KNO <sub>3</sub> 2 moles.L <sup>-1</sup>	1611015	1,1138496
KNO <sub>3</sub> 1 moles.L <sup>-1</sup>	1589756	1,0576673
KNO <sub>3</sub> 0,5 moles.L <sup>-1</sup>	1578263	1,0276039
KNO <sub>3</sub> 0,1 moles.L <sup>-1</sup>	1568875	1,0032105

A partir des densités de ces solutions simples (tableau 2.3 à 2.4), les densités des solutions binaires de (HCl, KCl), (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) sont calculées à l'aide de l'équation (2.2.2) et de ces densités la molalité de HCl, HNO<sub>3</sub>, KCl et de KNO<sub>3</sub> dans les solutions binaires sont déduites par le biais de l'équation (2.2.1). La molalité totale des différentes solutions a pu être obtenue. Le tableau 2.21 montre les molalités totales correspondant aux forces ioniques (mole.L<sup>-1</sup>) des solutions préparées.

*Tableau 2.21. Les molalités totales des solutions binaires préparées.*

Molarité totale (mole.L <sup>-1</sup> )	Molalité totale (mole.kg <sup>-1</sup> ) (HCl,KCl)	Molalité totale (mole.kg <sup>-1</sup> ) (HCl, KNO <sub>3</sub> )	Molalité totale (mole.kg <sup>-1</sup> ) (HNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> )
3	3.314	-	-
2.5	2.720	2.797	2.797
2	2.138	2.193	2.193
1	1.035	1.045	1.045
0.5	0.509	0.512	0.512
0.1	0.101	0.101	0.101

L'incertitude éventuelle liée aux mesures de densités obtenues dans les tableaux 2.3 à 2.4 pourrait provenir de la façon dont la température est maintenue constante et de l'appareil lui-même. Pour une température constante de  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  une erreur de  $\pm 3 \times 10^{-5}$

$\text{g.cm}^{-3}$  peut être attribuée à la densité mesurée. A cette incertitude s'ajoute l'erreur de déviation en densité due à la différence de température des échantillons ; cette erreur est de l'ordre de  $\pm 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ , ce qui fait que l'erreur globale pouvant être attribuée à une mesure de densité est de l'ordre de  $\pm 4 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ . La même ordre de grandeur d'erreur peut aussi être attribuée aux densités déterminées pour les solutions binaires par la relation (2.2.2).

### 2.3 *Calculs théoriques de pH*

Pour pouvoir confronter les valeurs de pH mesurés, des valeurs de pH déduit entièrement théoriquement sont nécessaires. Plusieurs solutions de (HCl, KCl), (HCl,  $\text{KNO}_3$ ) et de ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) sont préparées. La force ionique de ces solutions est maintenue constante et la proportion de HCl ou de  $\text{HNO}_3$  varie entre 0.15 et 2.5 % de la force ionique totale.

La détermination théorique de pH se base sur la définition "notional" du pH (équation (1.4.2)). Avec cette équation le pH d'une solution d'électrolyte fort peut être calculé si la concentration d'acide qui est celle du proton est connue et qu'il est possible d'estimer le plus exactement possible son coefficient d'activité.

Comme pour les solutions préparées la concentration de l'acide est connue, le seul problème est de déterminer le coefficient d'activité du proton pour ces solutions. Ces solutions étant des solutions d'électrolytes, on peut appliquer la théorie d'hydratation des ions développée par R.A. Robinson et R.G. Bates [17] pour déduire les coefficients d'activité des protons pour les solutions de (HCl, KCl). Pour les solutions de (HCl,  $\text{KNO}_3$ ) et de ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ), le calcul des valeurs de pH théoriques de référence sera mi-théorique et mi-expérimental et se basera sur les mesures de potentiel et sur les résultats de calcul théoriques de pH pour les solutions de (HCl, KCl) moyennant quelques suppositions. Dans ce paragraphe, il est question du calcul de pH théorique pour les solutions de (HCl, KCl).

Selon la théorie d'hydratation des ions des électrolytes en solutions binaires de (HCl, KCl), le coefficient d'activité du proton peut être calculé selon l'équation (1.2.111).

Cette équation s'applique sur des mélanges binaires d'électrolytes non associés et ayant en commun un anion non hydraté  $X^-$ , ce qui est le cas pour le  $Cl^-$  et pour la plupart des anions halogénures [8,17]. Pour l'application de cette équation sur le mélange binaire (HCl, KCl), le  $H^+$  représente M, le HCl est l'électrolyte B et le  $Cl^-$  l'anion  $X^-$

$$\log \gamma_{H^+} = 2 \log \gamma_{HCl} - \log \gamma_{Cl^-} \quad (2.3.1)$$

Les coefficients d'activité de HCl et de KCl sont donnés par les équations de Harned (1.2.81) et (1.2.86) et ces deux équations s'écrivent

$$\log \gamma_{HCl} = \log \gamma_{HCl(0)} - \alpha_{HCl} m_{KCl} \quad (2.3.2)$$

et

$$\log \gamma_{KCl} = \log \gamma_{KCl(0)} - \alpha_{KCl(0)} m_{HCl} - \beta_{KCl} m_{HCl}^2 \quad (2.3.3)$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = n_{HCl} \log \gamma_{HCl} + n_{KCl} \log \gamma_{KCl} - 0.00782 h m \phi \quad (2.3.4)$$

avec

$$\phi = \phi_{HCl} + \frac{2.3026}{2} x m [x(\alpha_{HCl} + \alpha_{KCl}) - 2\alpha_{HCl}] \quad (2.3.5)$$

Dans l'équation (2.3.4)  $h$  est donné par

$$h = h_{HCl} n_{HCl} + h_{KCl} n_{KCl} \quad (2.3.6)$$

Selon Bates et les autres [8]  $h_{HCl} = 8$  et  $h_{KCl} = 1.9$

Les paramètres des équations (2.3.2 - 2.3.5) sont les mêmes que ceux des équations (1.2.81), (1.2.110) et (1.2.87) respectivement. Dans le paragraphe suivant ces paramètres sont calculés.

### 2.3.1 Paramètres théoriques

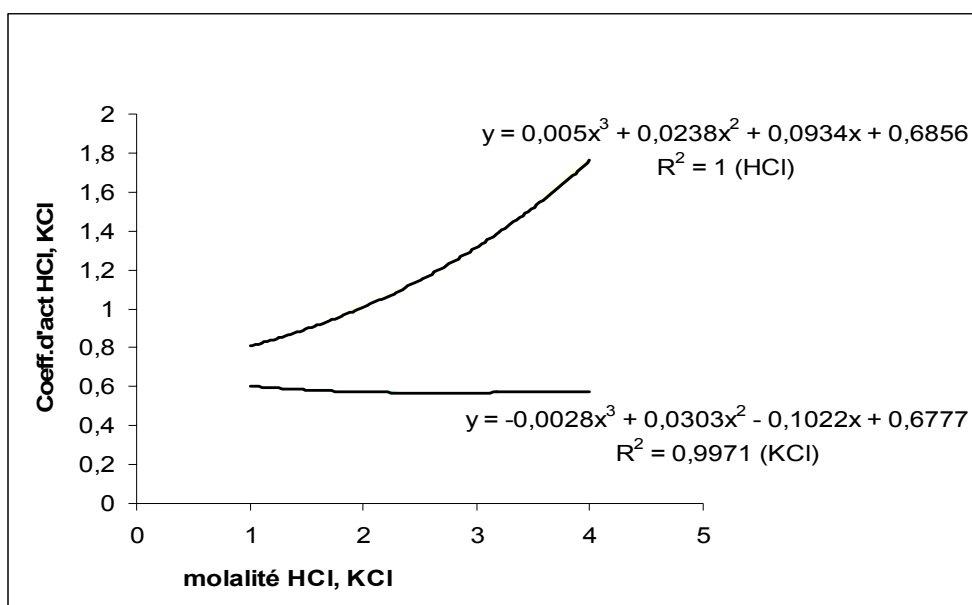
Pour appliquer les équations (2.3.2) et (2.3.3), cinq paramètres sont nécessaires pour les solutions étudiées, ces paramètres sont:  $\gamma_{HCl(0)}$ ,  $\gamma_{KCl(0)}$ ,  $\alpha_{HCl}$ ,  $\alpha_{KCl}$  et  $\beta_{KCl}$ .

Les paramètres  $\gamma_{HCl(0)}$  et  $\gamma_{KCl(0)}$  sont des coefficients d'activité de HCl et de KCl dans un mélange binaire de (HCl, KCl) d'une force ionique donnée et où les concentrations de KCl et de HCl sont respectivement égales à 0. R.A. Robinson et R.H. Stokes [2] ont

donné les coefficients d'activité de HCl et de KCl à plusieurs concentrations différentes. Une représentation graphique de  $\gamma_{HCl}$  et  $\gamma_{KCl}$  contre les molalités de HCl et de KCl pour les concentrations supérieures à 1 mole.kg<sup>-1</sup> donne des graphiques obéissant aux équations de 3<sup>ème</sup> degré qui permettent de calculer les coefficients d'activité de HCl et de KCl aux molalités totale qui nous intéressent.

La figure 2.2 montre ces graphiques et les équations correspondantes.

*Figure 2.2* Coefficients d'activité  $\gamma_{HCl}$  et  $\gamma_{KCl}$  vs molalité HCl, KCl



Les équations y de cette figure permettent de calculer les coefficients d'activité de HCl et de KCl aux molalités totales  $I > 1$  mole.kg<sup>-1</sup> pour les solutions préparées. En ce qui concerne les molalités totales  $I < 1$  mole.kg<sup>-1</sup>, les coefficients d'activité de HCl et de KCl ont été calculés selon la relation étendue de Debye-Hückel (équation 1.2.37). Le tableau 2.22 montre les coefficients d'activité  $\gamma_{HCl}$  et  $\gamma_{KCl}$  déduits des équations y (pour HCl et KCl) de la figure 2.2

Tableau 2.22 *Les coefficients d'activité de HCl et de KCl aux différentes molalités*

Molalité totale (mole.kg <sup>-1</sup> )	$\gamma_{HCl}$	$\gamma_{KCl}$
3.314	1.438	0.567
2.720	1.216	0.566
2.138	1.043	0.569
1.035	0.813	0.601
0.509	0.749	0.645
0.101	0.795	0.766

Les coefficients  $\alpha_{HCl}$ ,  $\alpha_{KCl}$  et  $\beta_{KCl}$  sont des coefficients de proportionnalité des équations de Harned. Les valeurs de ces coefficients pour certaines molalités du mélange (HCl, KCl) sont données dans la littérature [13,32]. De la même façon que nous avons fait pour les coefficients d'activité de HCl et de KCl, la représentation graphique de ces coefficients de proportionnalité en fonction de la molalité totale donne deux équations linéaires permettant ainsi le calcul des coefficients de proportionnalité aux molalités des solutions préparées. Le coefficient  $\beta_{KCl} = -0.005$  sur toute la gamme des molalités de nos solutions et vue sa très petite valeur par rapport à  $\log \gamma_{KCl(0)}$  son influence sur le coefficient d'activité de KCl est très minime.

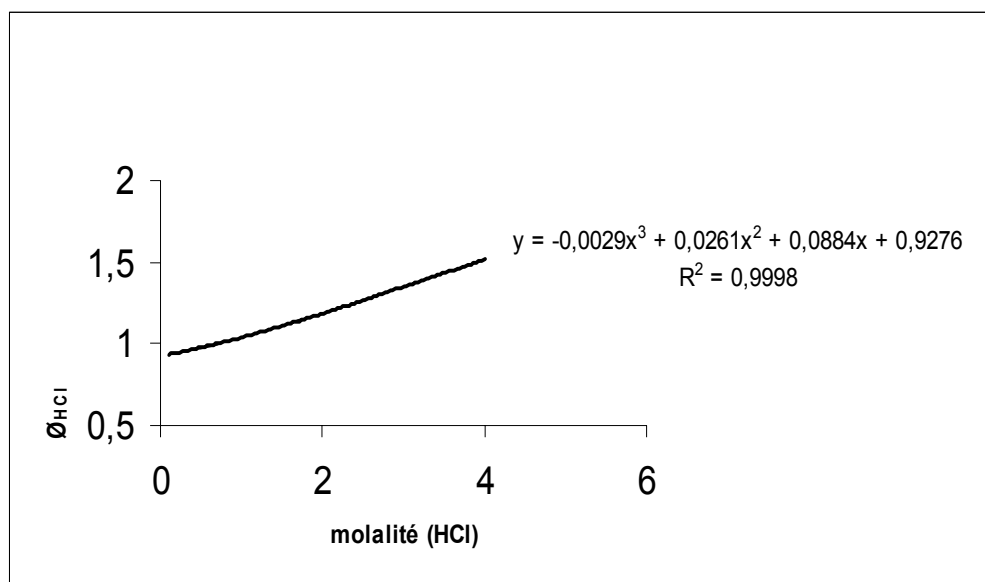
Tableau 2.23 *Les coefficients de proportionnalité calculés pour les solutions (HCl,KCl)*

Molalité	Coeff. $\alpha_{HCl}$	Coeff. $\alpha_{KCl(0)}$
3,314	0,06321	-0,03914
2,720	0,06054	-0,04550
2,138	0,05792	-0,05172
1,035	0,05296	-0,06353
0,509	0,05400	-0,06915
0,101	0,07700	-0,07352



Le paramètre  $\phi_{HCl}$  est nécessaire pour calculer le coefficient osmotique  $\phi$  de la solution binaire. Il s'agit du coefficient osmotique de HCl en solution de HCl et de même molalité que la solution (HCl, KCl). Les coefficients osmotiques de HCl sont trouvables dans la littérature [2] et en vertu de la relation (1.2.88), la présentation en graphique de  $\phi_{HCl}$  versus  $m_{HCl}$  conduit à une équation du troisième degré qui permet de calculer les coefficients osmotiques des solutions (HCl, KCl).

Figure 2.3 Expression de  $\Phi_{HCl}$  en fonction  $m_{HCl}$



Les coefficients osmotiques obtenus par application de l'équation du graphique de la figure 2.3 pour les solutions préparées se trouvent dans le tableau 2.24

Tableau 2.24 Les coefficients osmotiques de HCl aux molalités des solutions de (HCl,KCl)

Molalité (moles.kg <sup>-1</sup> )	$\Phi$ (HCl)
3,314	1,40165
2.720	1.30279
2,138	1,20756
1,035	1,04384
0,509	0,97900
0,101	0,94300

Ainsi les valeurs de pH entièrement théoriques notés pH<sub>RB</sub> (RB : Robinson et Bates) peuvent être obtenues en utilisant l'équation (2.3.1)

$$pH_{RB} = -\log(m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}) \quad (2.3.7)$$

$m_{H^+}$  est la concentration molale des protons qui pour les acides forts est donnée par la concentration de l'acide considéré.

Les résultats de ces calculs apparaîtront plus loin pour comparaison avec les pH mesurés opérationnellement.

## **2.4. Etudes potentiométriques des solutions**

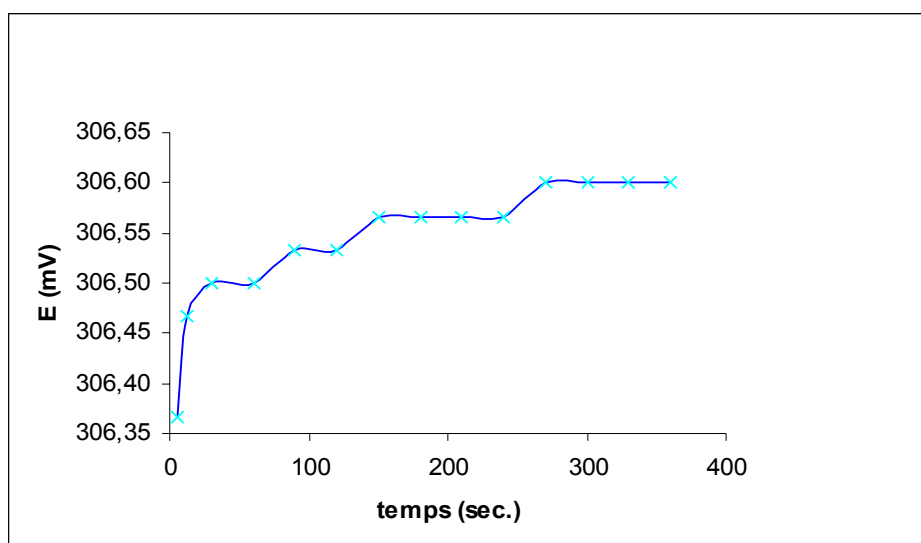
### **2.4.1 Propriétés de l'électrode de verre de pH combiné (CGE)**

#### **2.4.1.1 Stabilité et reproductibilité de la CGE**

Toutes les mesures potentiométriques rapportées dans ce travail sont une moyenne de 3 essais de mesures et ont été effectuées à une température de  $25 \pm 0.2$  °C. Une bonne mesure de potentiel ou de pH d'une solution ne peut s'effectuer que si

l'électrode utilisée (ici l'électrode de verre de pH combinée (CGE)) donne une réponse stable et reproductible. La stabilité se détermine en fonction du temps que prend une électrode lorsqu'on commence une mesure pour atteindre sa valeur stable et définitive. La figure 2.4 montre l'expression de potentiel moyen de 3 mesures versus temps pour des solutions tampons de tétraxalate de potassium  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$ .

*Figure 2.4 Le potentiel versus temps pour les solutions de tétraxalate de potassium  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$*



Au vu de ce graphique on constate qu'après 60 secondes le potentiel moyen de l'électrode des 3 mesures atteint une valeur qui par la suite ne varie pas plus que de 0.1mV maximum. Les 3 mesures effectuées montrent que la reproductibilité est toujours meilleure que 0.1 mV, la limite de lecture du pH mètre.

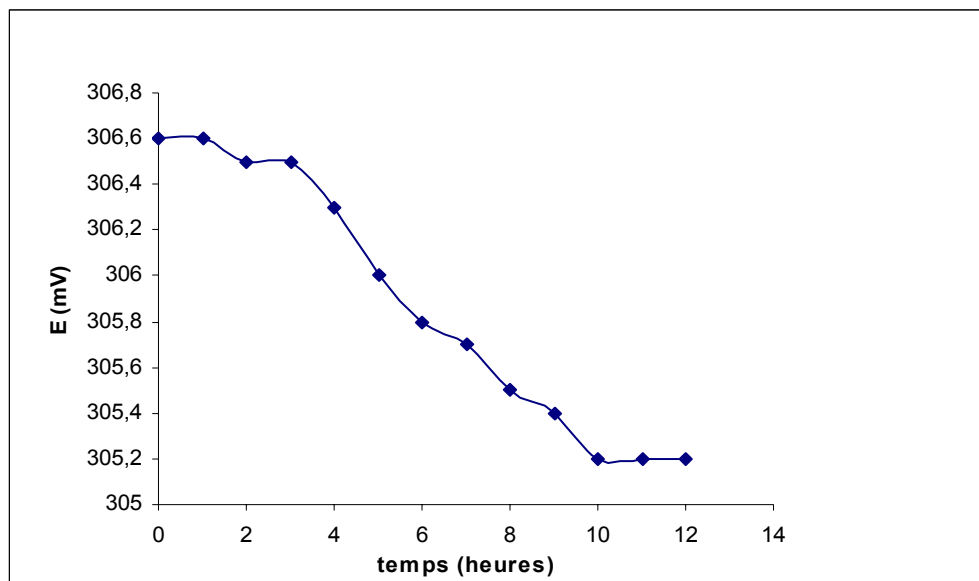
Pour les mesures potentiométriques qui suivront le signal d'un potentiel sera considéré comme stable si après 60 secondes ce signal ne varie plus que de 0.1 mV au maximum. On peut considérer cette condition remplie après 120 secondes de mesure.

#### **2.4.1.2 Potentiel "drift" de la CGE**

En fonction du temps le potentiel de l'électrode de verre de pH peut changer notamment suite à la variation du potentiel de jonction. Le potentiel drift exprime cette déviation du potentiel depuis que le signal de la CGE a été considéré stable pendant un certain temps (8, 12 ou 24 heures). Il est particulièrement utile lorsque les mesures de pH ne se font pas aussitôt après le calibrage.

La figure 2.5 montre la variation d'un potentiel d'une solution binaire (HCl et KNO<sub>3</sub>) à force ionique  $I = 1 \text{ mole.L}^{-1}$  et la concentration de HCl =  $0.02 \text{ mole.L}^{-1}$ .

Figure 2.5 Déviation du potentiel d'une solution (HCl, KNO<sub>3</sub>) sur 12 heures



La figure 2.5 montre que le potentiel de départ (à l'équilibre) de la solution est de 306.6 mV. Après 12 heures de mesure le potentiel est de 305.2 mV ce qui permet de calculer le potentiel de déviation "drift" pour une durée d'une heure le temps moyen pour faire des mesures potentiométriques pour une force ionique donnée.  $E_{\text{drift}} = 0.116 \text{ mV/heure}$  soit 0.003 pH.

#### 2.4.1.3 Calibrage de la CGE

La mesure de pH d'une solution inconnue se fait après calibrage du système pHmètre – électrode à l'aide des solutions tampons standard. Comme cela a déjà été signalé précédemment, 2 pH mètres ont été utilisés. Le pH mètre (Orion 420A) a été utilisé pour mesurer le potentiel et le pH des solutions après calibrage avec 2 solutions standard. Vu les pH assez bas attendus pour les solutions "inconnues",

le HCl  $0.1 \text{ mole.L}^{-1}$  ( $\text{pH}_S = 1.095 \pm 0.001$ ) et le biphtalate de potassium  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$

( $\text{pH}_S = 4.000 \pm 0.020$ ) ont été utilisés comme standards. Le pH mètre Consort 832C a servi à mesurer le pH des solutions après un calibrage avec 3 solutions standards et de ce fait, en plus des 2 standards utilisés pour le pH mètre Orion, s'ajoute un troisième standard de pH le tétraxalate de potassium  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$  ( $\text{pH}_S = 1.679 \pm 0.020$ ). Les figures 2.6-2.7 montrent les graphiques de calibrage obtenus pour les deux pH mètres.

Figure 2.6 Courbe de calibrage du pH mètre Orion avec 2 standards ( $E$  vs  $\text{pH}_S$ )

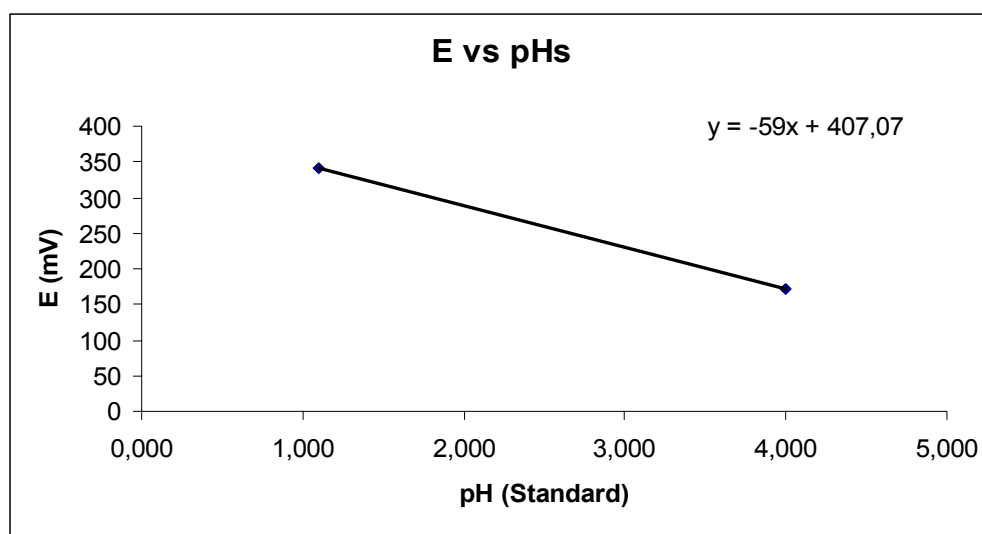
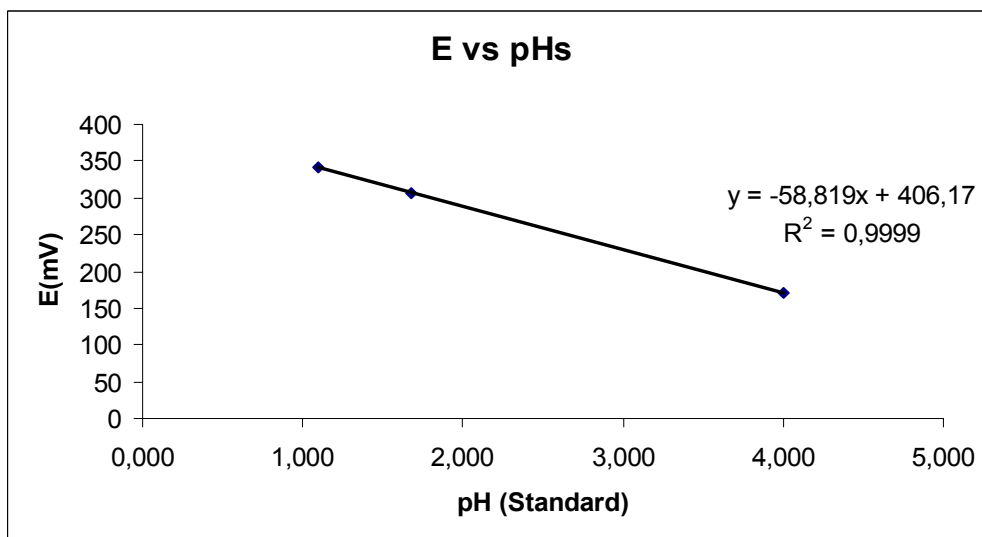


Figure 2.7 Courbe de calibrage du pH mètre Consort avec 3 standards ( $E$  vs  $\text{pH}_S$ )



Les figures 2.6 et 2.7 montrent que la fonction  $E$  vs  $pH_s$  sub-nernstienne comme attendu [50-51]. Pour le calibrage après 3 solutions standard, la pente est de  $k'_2 = (-58.82 \pm 0.08)$  mV et l'intersection avec l'axe des y donne la valeur  $E^{\circ'} = (406.17 \pm 0.21)$  mV. Les paramètres ainsi obtenus de la fonction de calibrage permettent de calculer opérationnellement le pH après calibrage avec 3 solutions standard.

#### **2.4.1.4 Potentiel normal apparent de la CGE.**

Lors des mesures, le potentiel de l'électrode de verre de pH combinée obéit à la relation de Nernst selon l'équation (1.4.20). Dans cette équation les constantes  $E^{0'}_{CGE}$  et  $k'$  de l'électrode de verre combiné de pH doivent être connus pour les calculs ultérieurs du pH à partir des potentiels mesurés pour les solutions "inconnues".

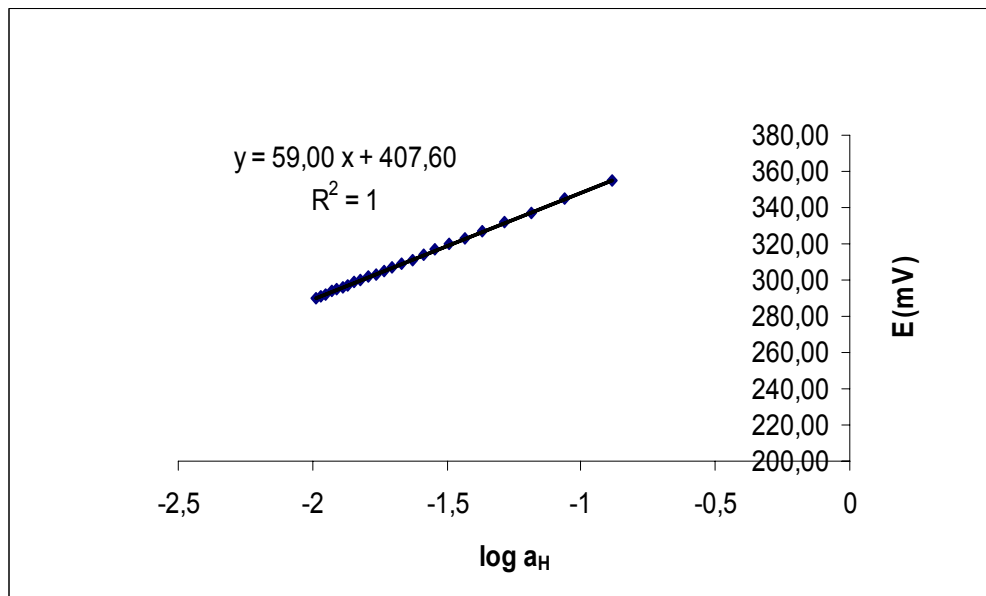
Les mesures de potentiels ont été effectuées pour plusieurs solutions binaires de (HCl, KCl) à force ionique  $I = 3 \text{ moles.L}^{-1}$  avec des concentrations diminuantes de HCl telles que  $0.006629 \leq \text{concentration HCl} \leq 0.082793 \text{ mole.kg}^{-1}$ . L'électrolyte de référence dans le système de référence de la CGE étant de  $3 \text{ moles.L}^{-1}$  KCl, le potentiel de jonction entre les solutions de mesures et cette solution de référence diminue au fur et à mesure que la concentration de HCl ( $H^+$ ) diminue tel que l'équation (1.4.20) peut s'écrire sous forme

$$E = E^{0'}_{CGE} + k' \log a_{H^+} \quad (2.4.1)$$

L'expression des potentiels mesurés en fonction de  $\log a_H$  est linéaire et l'intersection avec l'axe des y donne la valeur de  $E^{0'}_{CGE}$ . La valeur de  $k'$  correspond à la pente de la droite de la fonction  $E$  vs  $\log a_H$

La figure 2.8 montre le graphique de l'expression des potentiels mesurés en fonction de  $\log a_H$ .

Figure 2.8 Détermination du Potentiel  $E^{0'}_{CGE}$  et  $k'$  pour la CGE



D'après la figure 2.8 la fonction  $E$  vs  $\log a_H$  est linéaire et a un comportement sub-nernstien selon l'équation (1.4.20) et selon les prévisions théoriques [50-51]. L'équation représentant cette fonction permet d'extrapoler la fonction  $E$  vs  $\log a_H$  pour  $\log a_H$  tendant vers 0 et on obtient  $E^{0'}_{CGE} = (407.60 \pm 0.26)$  mV et  $k' = (59.00 \pm 0.11)$  mV

Ces deux valeurs peuvent être utilisées pour calculer directement des pH à partir des potentiels mesurés.

#### 2.4.2 Etude comparative des deux pH mètres

Les mesures de pH ont été effectuées en utilisant deux pH mètres (le pH mètre Orion et le pHmètre Consort) standardisés avec 2 et 3 solutions standards respectivement. Pour une meilleur comparaison des valeurs de pH mesurés, une comparaison des deux pH mètres a été réalisée. Les pH de quelques solutions ont été mesurés à l'aide de ces deux pH mètres après calibrage avec 2 solutions standard (calibrage à deux points). Les résultats de ces mesures se trouvent dans le tableau 2.25.

Tableau 2.25 *Comparabilité des deux pH mètres*

Solutions	pH <sub>ob2(a)</sub> (pHmètre Orion)	pH <sub>ob2(b)</sub> (pH mètre consort)	dpH= (pH <sub>ob2(a)</sub> -pH <sub>ob2(b)</sub> )
Tampon 1.679	1.68	1.676	0.004
Tampon 3.776	3.79	3.784	0.006
Tampon 4.000	4.01	4.006	0.004
Solution (0.05mole.L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> +2.45mole.L <sup>-1</sup> KNO <sub>3</sub> )	1.73	1.726	0.004

Le tableau 2.25 montrent les différences de pH entre les pH mesurés pour des mêmes solutions avec les deux pH mètres et après calibrage avec 2 standards. Ces différences sont toujours inférieures à 0.006 pH et on peut dire que dans la limite de 0.01 pH les deux pH mètres utilisés mesurent de la même façon et sont donc comparables

#### 2.4.3 *Titrages potentiométriques des solutions binaires (HCl, KCl), (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) à force ionique constante.*

En mélangeant des quantités nécessaires de HCl, KCl, HNO<sub>3</sub> ou KNO<sub>3</sub> des solutions (HCl, KCl), (HCl, KNO<sub>3</sub>), (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) ont été préparées à différentes forces ioniques. Le pourcentage d'acidité de ces solutions varie entre 0.15 et 2.5 % de la force ionique totale. La constance de la force ionique permet une quasi constance du coefficient d'activité du constituant minoritaire (ici le HCl et le HNO<sub>3</sub>), elle permet de maintenir le potentiel de jonction le plus constant possible ce qui fait que même si on ne peut pas déterminer le potentiel de jonction on est au moins sûr qu'il est constant. De plus certains milieux naturels se comportent comme des milieux où la force ionique est relativement constante notamment l'eau de mer, le sérum sanguin etc. ...

Le KCl et le KNO<sub>3</sub> composent les mélanges de 97.5 à 99.85 % de la force ionique totale. Ces deux électrolytes sont choisis comme électrolytes de fond pour atteindre la force ionique voulue car leurs conductivités limites équivalentes ( $\lambda^\circ$ ) des ions



$K^+$ ,  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  sont sensiblement identiques et cela contribue à diminuer les effets du potentiel de jonction.

Les solutions de départ de ((HCl, KCl), (HCl,  $KNO_3$ ) et ( $HNO_3$ ,  $KNO_3$ ) dont le pourcentage en HCl ou en  $HNO_3$  est de 2.5% de la force ionique totale sont préparées et “ titrées ” par des solutions de KCl et de  $KNO_3$  de même force ionique (dans ce paragraphe par titrage il faut entendre plutôt une dilution par addition de petits volumes de l'électrolyte indifférent). L'addition progressive de la solution de KCl et de  $KNO_3$  diminue le pourcentage de HCl ou de  $HNO_3$  dans les mélanges binaires.

Les solutions standards ou tampon primaires ou secondaires préparées selon les recommandations du NIST ou IUPAC ont une force ionique  $I \leq 0.1 \text{ mole.L}^{-1}$  et sont utilisables dans le domaine de  $3 \leq \text{pH} \leq 11$ . Alors que la force ionique des solutions étudiées  $I \geq 0.1 \text{ mole.L}^{-1}$  et que les pH attendus sont  $\leq 3.5$ , l'on peut se demander dans quelles limites les pH mesurés dans ces conditions représentent l'activité des protons présents en solutions. Les solutions de force ioniques  $I = 3, 2.5, 2, 1, 0.5$  et  $0.1 \text{ moles.L}^{-1}$  ont été étudiées.

Les résultats présentés sont des moyennes d'au moins 3 mesures effectuées (pH ou potentiel). La déviation standard sur ces mesures ne figure pas dans les tableaux des résultats car elle sera prise en compte dans les calculs de l'incertitude globale.

#### **2.4.4 Solutions binaires (HCl, KCl)**

##### **2.4.4.1 Etude potentiométrique des solutions binaires (HCl, KCl)**

Plusieurs solutions binaires de (HCl, KCl) ont été titrées par des solutions de KCl à force ionique constante de  $I = 3, 2, 1, 0.5$  et  $0.1 \text{ moles.L}^{-1}$ . Les mesures de pH ont été effectuées pour les mêmes solutions après calibrage avec 2 standards (on mesure  $\text{pH}_{\text{ob2}}$ ) et 3 standards (on mesure  $\text{pH}_{\text{ob3}}$ ).

Les potentiels ont été aussi mesurés et à partir de ces mesures, les pH ont été calculés ( $\text{pH}_{\text{ex}}$ ) par le biais de l'équation (1.4.20) écrit sous sa forme de

$$\text{pH}_{\text{ex}} = \text{pa}_{H^+} = \frac{E^{0'}_{\text{CGE}} - E + E_{j_s}}{k'} \quad (2.4.2)$$

Dans cette équation les paramètres  $E_{CGE}^{0'}$  et  $k'$  ont été obtenus dans le paragraphe (2.4.1.4). Le potentiel de jonction est calculé selon la relation de Henderson pour laquelle les conductivités limites équivalentes sont données dans le tableau 1.2.

Les résultats de ces mesures sont donnés dans les tableaux (2.26-2.31). Dans ces tableaux se trouvent aussi les valeurs de pH calculées entièrement théoriquement ( $pH_{RB}$ ) sur base de la théorie d'hydratation des ions de Robinson et Bates telle qu'elle a été décrite dans le paragraphe 2.3.

Pour une meilleure constatation de l'écart des pH mesurés par rapport aux pH déduits théoriquement et considérés comme étant la meilleure approximation de l'activité des protons en solution, les différences entre les  $pH_{ob2}$ ,  $pH_{ob3}$ ,  $pH_{ex}$  et les  $pH_{RB}$  ont été calculés et sont respectivement  $dpH_{ob2}$ ,  $dpH_{ob3}$  et  $dpH_{ex}$ .

### 2.4.4.2 Résultats

Tableau 2.26 Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KCl) à force ionique totale  $I=3 \text{ moles.L}^{-1}$

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>RB</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.08279	355.30	0.884	0.867	0.93	0.886	0.04	0.002	-0.017
0.05521	344.70	1.062	1.053	1.10	1.064	0.04	0.002	-0.009
0.04142	337.35	1.188	1.181	1.23	1.191	0.04	0.003	-0.007
0.03314	331.65	1.285	1.279	1.32	1.292	0.04	0.007	-0.006
0.02761	327.05	1.365	1.359	1.40	1.372	0.03	0.007	-0.006
0.02367	323.10	1.432	1.427	1.47	1.438	0.04	0.006	-0.005
0.02071	319.70	1.490	1.485	1.53	1.498	0.04	0.008	-0.005
0.01841	316.60	1.542	1.538	1.58	1.551	0.04	0.009	-0.004
0.01657	313.95	1.588	1.583	1.62	1.599	0.04	0.011	-0.005
0.01506	311.45	1.629	1.626	1.67	1.642	0.04	0.013	-0.003
0.01381	309.25	1.667	1.664	1.71	1.679	0.04	0.012	-0.003
0.01275	307.20	1.702	1.699	1.74	1.715	0.04	0.013	-0.003
0.01184	305.20	1.734	1.733	1.77	1.747	0.04	0.013	-0.001
0.01105	303.40	1.764	1.763	1.80	1.777	0.04	0.013	-0.001
0.01036	301.80	1.792	1.791	1.83	1.804	0.04	0.012	-0.001
0.00975	300.20	1.819	1.818	1.86	1.832	0.04	0.013	-0.001
0.00921	298.75	1.844	1.843	1.88	1.857	0.04	0.013	-0.001
0.00872	297.30	1.867	1.867	1.91	1.881	0.04	0.014	0.000
0.00829	296.10	1.889	1.888	1.93	1.903	0.04	0.014	-0.001
0.00789	294.80	1.911	1.910	1.95	1.924	0.04	0.013	-0.001
0.00753	293.60	1.931	1.930	1.97	1.946	0.04	0.015	-0.001
0.00721	292.45	1.950	1.950	1.99	1.966	0.04	0.016	0.000
0.00691	291.35	1.968	1.969	2.01	1.984	0.04	0.016	0.001
0.00663	290.30	1.986	1.987	2.03	2.001	0.04	0.015	0.001

Tableau 2.27 *Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KCl) à force ionique totale  $I=2$  moles.L<sup>-1</sup>*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>RB</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.05334	336.48	1.208	1.186	1.24	1.228	0.03	0.020	-0.022
0.03556	326.13	1.385	1.367	1.42	1.402	0.03	0.017	-0.018
0.02668	318.85	1.510	1.493	1.54	1.526	0.03	0.016	-0.017
0.02134	313.08	1.607	1.592	1.64	1.626	0.03	0.019	-0.015
0.01779	308.43	1.687	1.672	1.71	1.705	0.02	0.018	-0.015
0.01525	304.43	1.754	1.741	1.78	1.770	0.03	0.016	-0.013
0.01334	301.00	1.812	1.799	1.84	1.829	0.03	0.017	-0.013
0.01186	298.00	1.863	1.851	1.89	1.880	0.03	0.017	-0.012
0.01067	295.30	1.909	1.897	1.94	1.926	0.03	0.017	-0.012
0.00970	292.83	1.950	1.939	1.98	1.967	0.03	0.017	-0.011
0.00889	290.63	1.988	1.977	2.02	2.005	0.03	0.017	-0.011
0.00821	288.55	2.023	2.012	2.05	2.039	0.03	0.016	-0.011
0.00762	286.65	2.055	2.044	2.09	2.073	0.03	0.018	-0.011
0.00712	284.83	2.085	2.075	2.11	2.101	0.02	0.016	-0.010
0.00667	283.15	2.113	2.104	2.14	2.131	0.03	0.018	-0.009
0.00628	281.60	2.140	2.130	2.17	2.156	0.03	0.016	-0.010
0.00593	280.15	2.164	2.155	2.19	2.182	0.03	0.018	-0.009
0.00562	278.75	2.188	2.179	2.22	2.204	0.03	0.016	-0.009
0.00534	277.43	2.210	2.201	2.24	2.229	0.03	0.019	-0.009
0.00508	276.10	2.231	2.224	2.26	2.249	0.03	0.018	-0.007
0.00485	274.93	2.252	2.244	2.28	2.270	0.03	0.018	-0.008
0.00464	273.73	2.271	2.264	2.30	2.289	0.03	0.018	-0.007
0.00445	272.63	2.289	2.283	2.32	2.308	0.03	0.019	-0.006
0.00427	271.60	2.307	2.300	2.34	2.327	0.03	0.020	-0.007

Tableau 2.28 *Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KCl) à force ionique totale  $I=1 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>RB</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.02069	306.73	1.739	1.692	1.74	1.724	0.00	-0.016	-0.047
0.01379	296.20	1.916	1.873	1.92	1.903	0.00	-0.014	-0.043
0.01035	288.67	2.041	2.002	2.05	2.029	0.00	-0.012	-0.039
0.00828	282.93	2.138	2.100	2.14	2.127	0.00	-0.011	-0.038
0.00690	278.23	2.217	2.181	2.22	2.206	0.00	-0.011	-0.036
0.00591	274.33	2.284	2.247	2.29	2.273	0.01	-0.011	-0.037
0.00517	271.13	2.342	2.302	2.35	2.331	0.01	-0.011	-0.040
0.00460	267.93	2.393	2.356	2.40	2.382	0.01	-0.011	-0.037
0.00414	265.07	2.439	2.405	2.45	2.428	0.01	-0.011	-0.034
0.00376	262.57	2.480	2.448	2.49	2.471	0.01	-0.009	-0.032
0.00345	260.43	2.518	2.484	2.53	2.509	0.01	-0.009	-0.034
0.00318	258.33	2.553	2.520	2.56	2.544	0.01	-0.009	-0.033
0.00296	256.43	2.585	2.552	2.60	2.577	0.02	-0.008	-0.033
0.00276	254.63	2.615	2.582	2.63	2.608	0.01	-0.007	-0.033
0.00259	252.90	2.643	2.612	2.66	2.636	0.02	-0.007	-0.031
0.00243	251.43	2.669	2.637	2.68	2.662	0.01	-0.007	-0.032
0.00230	249.83	2.694	2.664	2.71	2.688	0.02	-0.006	-0.030
0.00218	248.43	2.717	2.688	2.73	2.711	0.01	-0.006	-0.029
0.00207	247.00	2.740	2.712	2.75	2.734	0.01	-0.006	-0.028
0.00197	245.67	2.760	2.735	2.77	2.756	0.01	-0.005	-0.025
0.00188	244.57	2.781	2.753	2.80	2.776	0.02	-0.006	-0.028
0.00180	243.33	2.800	2.774	2.82	2.795	0.02	-0.005	-0.026
0.00172	242.23	2.819	2.793	2.83	2.813	0.01	-0.006	-0.026
0.00166	241.20	2.837	2.811	2.85	2.832	0.01	-0.005	-0.026

Tableau 2.29 *Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KCl) à force ionique totale  $I=0.5 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>RB</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.01272	291.90	1.997	1.939	1.98	1.973	-0.02	-0.025	-0.058
0.00848	281.43	2.173	2.119	2.16	2.150	-0.01	-0.023	-0.054
0.00636	274.03	2.298	2.246	2.29	2.277	-0.01	-0.022	-0.052
0.00509	268.27	2.394	2.344	2.38	2.376	-0.01	-0.018	-0.050
0.00424	263.50	2.474	2.425	2.47	2.453	-0.01	-0.021	-0.049
0.00364	259.47	2.541	2.494	2.53	2.521	-0.01	-0.020	-0.047
0.00318	256.00	2.599	2.553	2.60	2.578	0.00	-0.021	-0.046
0.00283	252.90	2.650	2.606	2.64	2.628	-0.01	-0.022	-0.044
0.00254	250.20	2.695	2.652	2.69	2.676	0.00	-0.019	-0.043
0.00231	247.73	2.737	2.694	2.73	2.718	-0.01	-0.019	-0.043
0.00212	245.43	2.775	2.733	2.77	2.756	0.00	-0.020	-0.042
0.00196	243.30	2.809	2.769	2.80	2.790	-0.01	-0.019	-0.040
0.00182	241.43	2.842	2.801	2.84	2.823	0.00	-0.020	-0.041
0.00170	239.53	2.872	2.833	2.87	2.853	0.00	-0.019	-0.039
0.00159	237.83	2.900	2.862	2.90	2.881	0.00	-0.020	-0.038
0.00150	236.23	2.926	2.889	2.92	2.908	-0.01	-0.019	-0.037
0.00141	234.83	2.951	2.913	2.95	2.934	0.00	-0.018	-0.038
0.00134	233.43	2.974	2.936	2.97	2.957	0.00	-0.018	-0.038
0.00127	231.93	2.997	2.962	3.00	2.980	0.00	-0.017	-0.035
0.00121	230.60	3.018	2.985	3.02	3.001	0.00	-0.018	-0.033
0.00116	229.50	3.038	3.003	3.04	3.021	0.00	-0.017	-0.035
0.00111	228.30	3.057	3.024	3.06	3.041	0.00	-0.017	-0.033
0.00106	227.10	3.076	3.044	3.08	3.059	0.00	-0.017	-0.032
0.00102	226.23	3.093	3.059	3.10	3.076	0.01	-0.017	-0.034

Tableau 2.30 *Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KCl) à force ionique totale  $I=0.1 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>RB</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.00251	250.53	2.701	2.632	2.69	2.668	-0.01	-0.033	-0.069
0.00168	240.10	2.877	2.810	2.87	2.849	-0.01	-0.028	-0.067
0.00126	232.83	3.002	2.933	3.00	2.976	0.00	-0.026	-0.069
0.00101	226.93	3.099	3.033	3.10	3.072	0.00	-0.028	-0.066
0.00084	222.30	3.178	3.112	3.18	3.151	0.00	-0.027	-0.066
0.00072	218.27	3.245	3.180	3.24	3.217	0.00	-0.028	-0.065
0.00063	214.87	3.303	3.238	3.30	3.274	0.00	-0.030	-0.065
0.00056	211.77	3.354	3.291	3.36	3.324	0.01	-0.030	-0.063
0.00050	209.03	3.400	3.337	3.40	3.371	0.00	-0.030	-0.063
0.00046	206.73	3.441	3.376	3.44	3.412	0.00	-0.029	-0.065
0.00042	204.27	3.479	3.418	3.48	3.457	0.00	-0.022	-0.061
0.00039	202.07	3.514	3.455	3.52	3.491	0.01	-0.023	-0.059
0.00036	200.10	3.546	3.489	3.55	3.525	0.00	-0.022	-0.057
0.00034	198.53	3.576	3.515	3.58	3.555	0.00	-0.022	-0.061
0.00031	196.73	3.604	3.546	3.61	3.584	0.01	-0.021	-0.058
0.00030	195.13	3.630	3.573	3.64	3.612	0.01	-0.019	-0.057
0.00028	193.60	3.655	3.599	3.66	3.636	0.01	-0.019	-0.056
0.00026	192.23	3.678	3.622	3.69	3.659	0.01	-0.019	-0.056
0.00025	190.73	3.701	3.647	3.71	3.682	0.01	-0.020	-0.054
0.00024	189.53	3.722	3.668	3.73	3.705	0.01	-0.018	-0.054
0.00023	188.33	3.742	3.688	3.75	3.725	0.01	-0.018	-0.054
0.00022	187.13	3.761	3.708	3.77	3.745	0.01	-0.017	-0.053
0.00021	186.03	3.780	3.727	3.79	3.766	0.01	-0.015	-0.053
0.00020	184.93	3.798	3.746	3.80	3.784	0.00	-0.015	-0.052

### 2.4.4.3 Discussion

Les tableaux 2.26 à 2.30 montrent des valeurs de pH mesurés après calibrage à 2 et à 3 standards et les valeurs de pH calculés théoriquement et semi théoriquement pour plusieurs solutions binaires de (HCl, KCl) à plusieurs forces ioniques constantes. Les  $pH_{RB}$  calculés entièrement théoriquement sont considérés comme une référence car ayant été déduits à partir de la théorie d'hydratation des ions avec la seule hypothèse non-thermodynamique [8,17] que les ions chlorures ne sont pas ou sont très peu hydratés. Certains auteurs supposent que ces chlorures ne sont pas associés

Les  $pH_{ex}$  sont calculés à partir des potentiels mesurés en utilisant la relation de Nernst pour l'électrode de verre de pH combinée (CGE) et en approximant le potentiel de jonction par l'équation de Henderson. Ces valeurs nous permettent de voir combien la relation de Henderson peut être appliquée dans le calcul des pH à partir des potentiels mesurés.

Les comparaisons sont faites entre les différents pH et les  $pH_{RB}$  et les résultats sont dans les tableaux sous forme de  $dpH$ .

La définition opérationnelle de pH appliquée pour la CGE est donnée par la relation (1.4.22). Dans cette équation le premier terme du membre de gauche représente la partie "thermodynamique" du pH tandis que la deuxième partie représente le potentiel de jonction résiduel du fait que les potentiels de jonction entre l'électrolyte de référence (3 moles.L<sup>-1</sup> KCl) et d'une part la solution inconnue ( $E_{j_x}$ ) et d'autre part la solution standard de calibrage ( $E_{j_s}$ ) ne sont pas égaux. Ceci implique que la différence entre le pH mesuré après calibrage avec 2 ou 3 solutions standard ( $pH_{ob2}$  et  $pH_{ob3}$ ) et le  $pH_{RB}$  ( $\approx$  thermodynamique) représente le potentiel de jonction résiduel

$$dpH_{ob} \cong \frac{E_{j_x} - E_{j_s}}{k'} \quad (2.4.3)$$

L'équation (2.4.2) peut être écrite sous la forme

$$pH_{ex} = \frac{E_{CGE}^{0'} - E}{k'} + \frac{E_{j_s}}{k'} \quad (2.4.4)$$

l'on peut constater que le deuxième terme du membre de droite de cette équation est la correction faite sur le  $pH_{ex}$  par approximation du potentiel de jonction avec l'équation de Henderson.



On constate que les différences  $\text{dpH}$  sont positives pour la plupart des solutions après calibrage avec 2 standards et parfois nulles ou négatives pour certaines d'entre elles. Pour les mesures après calibrage avec 3 standards, la plupart de ces différences sont négatives. D'une façon générale les valeurs  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$  et  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  augmentent quand la concentration de HCl dans le mélange diminue à force ionique constante par substitution par KCl.

En effet le potentiel de jonction entre 3 moles. $\text{L}^{-1}$  de KCl et la solution inconnue (le mélange binaire ou la solution standard) est négatif quand la solution de mesure est acide [1,36], ceci est dû au fait qu'à ce moment ce sont les protons qui sont responsables de l'essentiel du potentiel de jonction. De fait on a  $E_{\text{js}}$  et  $E_{\text{jx}} < 0$  ; ce qui veut dire que  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$  et  $\text{dpH}_{\text{ob3}} > 0$  quand  $E_{\text{jx}} < E_{\text{js}}$ . Lors du calibrage existe un certain potentiel de jonction  $E_{\text{js}}$  qui est une moyenne dépendant de la série des solutions standard utilisées pour le calibrage. Ceci implique qu'un potentiel de jonction  $E_{\text{js}}$  peut être différent pour le calibrage avec 2 et 3 solutions standard. Dans tous les cas le potentiel de jonction  $E_{\text{js}}$  est la moyenne des potentiels de jonction entre tous les solutions standard utilisées lors du calibrage et la solution de référence 3 moles. $\text{L}^{-1}$  de KCl. Dès lors le potentiel  $E_{\text{js}}$  reste constant pour un même calibrage. Pour une même force ionique  $E_{\text{jx}}$  diminue quand la concentration de HCl diminue dans le mélange; ceci a pour conséquence de voir  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$  et  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  augmenter dans le même sens.

Pour  $I = 3$  et 2 moles. $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$  semble être constant parce que la valeur de  $E_{\text{jx}}$  et sa variation en fonction de la diminution de la concentration ne sont pas significatives par rapport à la valeur de  $E_{\text{js}}$ . Les résultats montrent que  $\text{dpH}_{\text{ob3}} < \text{dpH}_{\text{ob2}}$ , ce qui n'est possible que si  $E_{\text{js}} (3 \text{ points}) < E_{\text{js}} (2 \text{ points})$ ,  $E_{\text{jx}}$  étant le même pour les mesures faites sur les mêmes solutions inconnues après calibrage avec 2 et 3 solutions standards. Les valeurs  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  augmentent effectivement légèrement à cause de la diminution de  $E_{\text{js}}$  lors d'un calibrage à 3 standards qui rend les valeurs de  $E_{\text{jx}}$  et leur variation significatives et donc visibles dans la variation de  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$ .

Pour les faibles forces ioniques ( $I = 1$  ; 0.5 et 0.1 moles. $\text{L}^{-1}$ ) le potentiel de jonction  $E_{\text{js}}$  reste constant mais  $E_{\text{jx}}$  augmente car la force ionique  $I$  diminue en s'éloignant de la force ionique de la solution de référence. En conséquence pour les solutions de plus grande concentration de HCl pour les quelles  $E_{\text{jx}} \geq E_{\text{js}}$ ,  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$  et  $\text{dpH}_{\text{ob3}} < 0$ .

Ils diminuent quand la concentration de HCl diminue, ils sont parfois égaux à 0 et augmentent quand  $E_{jx} < E_{js}$  pour les solutions avec les plus faibles concentrations de HCl.

D'une force ionique à l'autre  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3}$  diminuent (pour les  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3} > 0$ ) car  $E_{jx}$  augmente et pour  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3} < 0$ , l'augmentation de  $E_{jx}$  se manifeste par  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3}$  qui augmentent légèrement. Pour leurs valeurs positives  $dpH_{ob2}$  est pour la plupart du temps supérieur ou égal à  $dpH_{ob3}$  et pour leurs valeurs négatives  $dpH_{ob2} \leq dpH_{ob3}$ .

Dans l'équation (2.4.4), le deuxième terme du second membre est donné par l'équation de Henderson. Comme cela a déjà été discuté dans le paragraphe 1.3.1 cette équation n'est qu'une approximation du potentiel de jonction qui peut exister entre la solution inconnue et la solution de référence 3mole.L<sup>-1</sup> de KCl. Ce qui laisse croire que les différences  $dpH_{ex}$  représentent la partie du potentiel de jonction qui n'a pu être décrite par l'équation de Henderson et que  $dpH_{ex}$  varie de la même façon que  $E_{jx}$ . Les résultats montrent que  $dpH_{ex} < 0$ , ce qui n'est pas étonnant si on sait que le potentiel de jonction  $E_{jx} < 0$ . Pour une même force ionique  $dpH_{ex}$  est beaucoup plus grand pour les solutions dont la concentration en HCl est la plus grande.

Il diminue quand la concentration de HCl diminue dans le mélange progressivement substitué par le KCl. Quand la force ionique diminue  $E_{jx}$  augmente et il est de plus en plus moins bien décrit par l'équation de Henderson et ceci est observé à travers les valeurs de  $dpH_{ex}$  qui augmente dans le même sens.

D'une façon générale pour le calibrage avec 2 solutions standard le  $dpH_{ob2} < 0.02$  pH excepté pour les forces ioniques  $I = 3$  et 2 moles.L<sup>-1</sup> pour lesquelles on a :  $0.03pH \leq dpH_{ob2} \leq 0.04$  pH. Quant aux mesures faites après calibrage avec 3 solutions standard on a  $dpH_{ob3} < 0.02$  pH pour toutes les forces ioniques.

#### **2.4.5. Echelle opérationnelle à "force ionique adaptée"**

##### **2.4.5.1 Réalisation**

Comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent les différences  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3}$  représentent le potentiel de jonction résiduel dû au fait que la force ionique des

solutions standards ( $I = 0.1 \text{ mole.L}^{-1}$  au maximum) est différente de la force ionique des solutions inconnues ( $0.1 \text{ mole.L}^{-1} \leq I \leq 3 \text{ moles.L}^{-1}$ ). Il apparaît dès lors que si lors d'une mesure de pH, le calibrage se fait à l'aide des solutions standard dont la force ionique est de même ordre de grandeur que celle des solutions inconnues cela contribuerait à diminuer au minimum sinon à éliminer le potentiel de jonction résiduel. Les tableaux 2.26-2.30 montrent que pour les solutions étudiées les différences  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$  et  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  positives sont les plus grandes pour les forces ioniques  $I=3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$  et en même temps  $\text{dpH}_{\text{ob2}} \geq \text{dpH}_{\text{ob3}}$ . Vu que  $0.03 \text{ pH} \leq \text{dpH}_{\text{ob2}} \leq 0.04 \text{ pH}$  pour les forces ioniques  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ , la force ionique de deux solutions standards a été adaptée à celle des solutions inconnues pour  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ . Il s'agit du biphtalate de potassium  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$  et de HCl  $0.1 \text{ mole.L}^{-1}$ . Les forces ioniques ont été ajustées à  $2$  et  $3 \text{ moles.L}^{-1}$  en dissolvant dans l'eau des quantités nécessaires de biphtalate de potassium, de HCl et de KCl. Les solutions obtenues sont d'une part (KHphthalate  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$  et  $2.95 \text{ mole.L}^{-1}$  KCl) et (HCl  $0.10 \text{ mole.L}^{-1}$  et  $2.90 \text{ moles.L}^{-1}$ ) pour  $I= 3 \text{ moles.L}^{-1}$  et d'autre part (KHphthalate  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$  et  $1.95 \text{ moles.L}^{-1}$  KCl) et (HCl  $0.10 \text{ mole.L}^{-1}$  et  $1.90 \text{ moles.L}^{-1}$ ) pour  $I= 2 \text{ moles.L}^{-1}$ . Le sel neutre KCl a été choisi car les solutions inconnues sont aussi constituées majoritairement de KCl, ce qui uniformise tant qualitativement que quantitativement les solutions standards et les solutions inconnues. Les solutions standard de "force ionique adaptée" ont les mêmes quantités de HCl ou de biphtalate de potassium que les solutions standard habituelles. Sachant que les coefficients d'activité de tous les ions en présence dans une solution aqueuse dépendent de la force ionique totale [1-2, 32] il va de soi que les valeurs de  $\text{pH}_s$  de ces solutions standard changent par l'addition de KCl. Les nouvelles valeurs de  $\text{pH}_s$  ont été déterminées empiriquement en tenant en considération des changements des coefficients d'activité des ions en solution intervenus suite au changement de la force ionique.

Après préparation, la différence de potentiel est mesurée à l'aide de l'électrode de verre combinée pour le biphtalate de potassium à force ionique adaptée (KHphthalate  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$  et  $2.95 \text{ moles.L}^{-1}$  KCl) pour  $I = 3 \text{ moles.L}^{-1}$  et (KHphthalate  $0.05 \text{ mole.L}^{-1}$  et  $1.95 \text{ moles.L}^{-1}$  KCl) pour  $I = 2 \text{ moles.L}^{-1}$ . A l'aide de l'équation (2.4.2) l'activité des protons  $a_{H^+}$  peut être calculée. En première approximation le potentiel de jonction  $E_j$  est négligé. Le tableau 2.31 montre les résultats de ce calcul.

Tableau 2.31  $pa_{H^+}$  pour le biphthalate de potassium en première approximation

I (mole.L <sup>-1</sup> )	2	3
E (mV)	197.7	199.2
$pa_{H^+}$	3.570	3.544

En seconde approximation, en utilisant la théorie d'hydratation des ions de Robinson et Bates on calcule la concentration de HCl pour les solutions (HCl, KCl) ayant les pH de 3.544 et 3.570 respectivement à  $I = 3$  et 2 moles.L<sup>-1</sup>. Ce qui donne  $c_{HCl} = 1.67 \times 10^{-4}$  mole.L<sup>-1</sup> et  $2.21 \times 10^{-4}$  mole.L<sup>-1</sup> respectivement. En utilisant l'équation de Henderson (équation (1.3.17)), le potentiel de jonction est calculé pour les solutions de (HCl, KCl) avec  $c_{HCl} = 1.67 \times 10^{-4}$  mole.L<sup>-1</sup> et  $2.21 \times 10^{-4}$  mole.L<sup>-1</sup> respectivement à  $I = 3$  et 2 moles.L<sup>-1</sup>. Le potentiel de jonction calculé est  $E_j = 2.633 \times 10^{-3}$  et  $2.020 \times 10^{-1}$  mV respectivement à  $I = 3$  et 2 moles.L<sup>-1</sup>. La supposition est faite que ce potentiel de jonction calculé est similaire au potentiel de jonction existant entre les solutions standard à force ionique adaptée et l'électrolyte de référence KCl 3 moles.L<sup>-1</sup> de l'électrode de verre de pH combiné. En utilisant l'équation (2.4.2) mais cette fois en remplaçant  $E_j$  par les valeurs obtenues précédemment, les nouveaux  $pH_s$  sont calculés et sont montrés dans le tableau (2.32).

Tableau 2.32  $pH_s$  pour le biphthalate de potassium "standard à force ionique adaptée" à  $I = 3$  et 2 moles.L<sup>-1</sup>

I (mole.L <sup>-1</sup> )	2	3
E (mV)	197.7	199.2
$E_j$ (mV)	$2.020 \times 10^{-1}$	$2.633 \times 10^{-3}$
$pH_s$	3.574	3.553

L'approche précédente assume une même concentration en protons pour les solutions standard à force ionique adaptée et les solutions binaires (HCl, KCl) de même activité de protons (pH) et de même force ionique ( $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ ). Cette supposition permet de calculer le potentiel de jonction en utilisant l'équation de Henderson. Cette équation reste une approximation du potentiel de jonction mais acceptable vu que la force ionique des solutions impliquées est proche de celle de l'électrolyte de référence et ceci rend le potentiel de jonction minimale. Finalement les valeurs de  $\text{pH}_S = 3.57 \pm 0.01$  et  $\text{pH}_S = 3.55 \pm 0.01$  ont été attribuées comme pH du biphtalate de potassium de force ionique adaptée à  $I = 2$  et  $3 \text{ moles.L}^{-1}$  respectivement.

Pour les solutions (HCl  $0.1 \text{ mole.L}^{-1}$ , KCl  $2.9 \text{ moles.L}^{-1}$ ) et (HCl  $0.1 \text{ mole.L}^{-1}$ , KCl  $1.9 \text{ moles.L}^{-1}$ ), la théorie d'hydratation des ions de Robinson et Bates est mise à contribution dans la déduction théorique des coefficients d'activité des protons dans ces solutions puis de leur activité (sous forme de  $\text{pH}_S$ ). Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau 2.33

*Tableau 2.33  $\text{pH}_S$  pour le HCl “ standard à force ionique adaptée ” à  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$*

$I (\text{mole.L}^{-1})$	2	3
$c_{\text{HCl}} (\text{mole.L}^{-1})$	0.1	0.1
$\gamma_{H^+_{RB}}$	0.906	1.752
$\text{pH}_{RB} = \text{p}a_{H^+}$	0.905	0.756
$\text{pH}_S$ attribué	0.91	0.76

D'après le tableau 2.33, après calcul de l'activité des protons dans les mélanges (HCl, KCl) des valeurs de  $\text{pH}_S = 0.760 \pm 0.001$  et  $\text{pH}_S = 0.910 \pm 0.001$  peuvent leur être attribués respectivement aux solutions standards (HCl) à force ionique ramenée à  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$  par addition de KCl.

On a ainsi préparé des solutions “standard à force ionique adaptée” à  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$  et chaque fois un couple de solutions “standard” (de force ionique  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ ) peut être utilisé pour le calibrage du pH du système pH mètre – CGE

(procédure de calibrage à 2 points) en vue d'une mesure opérationnelle de pH des solutions inconnues de (HCl, KCl) aux forces ioniques  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ . Les résultats de telles mesures de pH ( $\text{pH}_{\text{ob2 (I)}}$ ) sont donnés dans les tableaux 2.34-2.35. Les comparaisons sont aussi faites entre les  $\text{pH}_{\text{ob2 (I)}}$  et les valeurs de  $\text{pH}_{\text{RB}}$  de ces solutions en calculant les différences entre ces deux valeurs ( $\text{dpH}_{\text{ob2 (I)}}$ ). La notation ob2(I) signifie que le pH est mesuré après calibrage avec 2 "standards" de force ionique adaptée (I).

#### 2.4.5.2. Résultats

*Tableau 2.34 Mesures de pH dans l'échelle opérationnelle à "force ionique adaptée" pour les solutions (HCl, KCl) à  $I = 3 \text{ moles.L}^{-1}$*

$m_{\text{HCl}}$	$\text{pH}_{\text{RB}}$	$\text{pH}_{\text{ob2 (I)}}$	$\text{dpH}_{\text{ob2 (I)}}$
0,08279	0,884	0,89	0,01
0,05521	1,062	1,07	0,01
0,04142	1,188	1,19	0,00
0,03314	1,285	1,29	0,01
0,02761	1,365	1,37	0,01
0,02367	1,432	1,44	0,01
0,02071	1,490	1,50	0,01
0,01841	1,542	1,55	0,01
0,01657	1,588	1,60	0,01
0,01506	1,629	1,63	0,00
0,01381	1,667	1,67	0,00
0,01275	1,702	1,70	0,00
0,01184	1,734	1,73	0,00
0,01105	1,764	1,77	0,01
0,01036	1,792	1,80	0,01
0,00975	1,819	1,83	0,01
0,00921	1,844	1,84	0,00
0,00872	1,867	1,88	0,01
0,00829	1,889	1,90	0,01
0,00789	1,911	1,92	0,01
0,00753	1,931	1,93	0,00
0,00721	1,950	1,96	0,01
0,00691	1,968	1,98	0,01
0,00663	1,986	2,00	0,01

*Tableau 2.35 Mesures de pH dans l'échelle opérationnelle à “force ionique adaptée” pour les solutions (HCl, KCl) à  $I=2 \text{ moles.L}^{-1}$*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>pH<sub>RB</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub> (I)</b>	<b>dpH<sub>ob2</sub> (I)</b>
0,05334	1,208	1,22	0,01
0,03556	1,385	1,39	0,00
0,02668	1,510	1,52	0,01
0,02134	1,607	1,61	0,00
0,01779	1,687	1,69	0,00
0,01525	1,754	1,75	0,00
0,01334	1,812	1,82	0,01
0,01186	1,863	1,87	0,01
0,01067	1,909	1,91	0,00
0,00970	1,950	1,95	0,00
0,00889	1,988	1,99	0,00
0,00821	2,023	2,02	0,00
0,00762	2,055	2,06	0,00
0,00712	2,085	2,08	0,00
0,00667	2,113	2,11	0,00
0,00628	2,140	2,14	0,00
0,00593	2,164	2,16	0,00
0,00562	2,188	2,19	0,00
0,00534	2,210	2,21	0,00
0,00508	2,231	2,23	0,00
0,00485	2,252	2,25	0,00
0,00464	2,271	2,27	0,00
0,00445	2,289	2,29	0,00
0,00427	2,307	2,31	0,00

### 2.4.5.3 Discussion

Les tableaux (2.34) et (2.35) montrent les résultats des mesures de pH ( $\text{pH}_{\text{obs2(I)}}$ ) faites après calibrage du système pH mètre- CGE avec 2 solutions standard à force ionique adaptée à  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ . Les différences  $\text{dpH}_{\text{obs2 (I)}}$  entre les valeurs de  $\text{pH}_{\text{obs2(I)}}$  et les valeurs de  $\text{pH}_{\text{RB}}$  sont calculées et on a  $\text{dpH}_{\text{obs2(I)}} \leq 0.01 \text{ pH}$  pour les solutions avec la force ionique  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ . Contrairement à  $0.03 \leq \text{dpH}_{\text{obs2}} \leq 0.04 \text{ pH}$  obtenu lorsque les solutions standard habituelles à force ionique  $I \leq 0.1 \text{ mole.L}^{-1}$  sont utilisées dans le calibrage. Comme on devait s'y attendre, manifestement l'adaptation des solutions standard tant quantitativement (la force ionique ramenée à  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ ) que qualitativement (utilisation de KCl comme électrolyte indifférent en tenant en compte le fait que les solutions inconnues sont majoritairement composées de KCl et de surcroît l'électrolyte de référence de la CGE est le KCl  $3 \text{ moles.L}^{-1}$ ) contribue à diminuer les écarts entre les pH mesurés opérationnellement sur base des solutions standard habituelles et les  $\text{pH}_{\text{RB}}$ . En effet ces différences sont dues au potentiel de jonction résiduelle comme le montre l'équation (2.4.3). Le calibrage du système pHmètre-CGE par des solutions standard de force ionique  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$  en vu de mesurer le pH des solutions de même force ionique et de surcroît de composition similaire qualitativement, conduit à une situation où les potentiels de jonctions  $E_{\text{jx}}$  et  $E_{\text{js}}$  dans l'équation (2.4.3) sont de même ordre de grandeur et donc s'annulent pour une grande part. Comme résultat de cette annulation mutuelle entre les potentiels de jonction  $E_{\text{jx}}$  et  $E_{\text{js}}$  on a des valeurs de  $\text{dpH}$  qui diminuent considérablement ou s'annulent. Ceci permet de mesurer opérationnellement les pH correspondant à la réelle activité des protons en solution sur base d'une échelle composée par des solutions standard et tampons adaptés quantitativement (force ionique) et qualitativement (le même électrolyte de fond) aux solutions inconnues.



## 2.4.6 Solutions binaires ( $\text{HCl}$ , $\text{KNO}_3$ ) et ( $\text{HNO}_3$ , $\text{KNO}_3$ )

### 2.4.6.1 Approche théorique

Le paragraphe 2.4.4 montre les résultats des mesures qui ont été faites pour les solutions binaires ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ). Pour ces solutions les pH entièrement déduits de façon théorique ont pu être déduits grâce à la théorie d'hydratation des ions de Robinson et Bates. Pour les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ) et ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) une déduction théorique du pH à l'aide de cette théorie n'est pas possible suite à certains paramètres qui manquent dans la littérature ; tels sont notamment les nombres d'hydratation de  $\text{KNO}_3$  et  $\text{HNO}_3$  et leur coefficients de proportionnalité de Harned pour l'application des équations de Harned (1.2.81-1.2.87) et celle de Bates, Staples et Robinson (équation 1.2.110-1.2.112). C'est pour cela qu'une approximation a été faite afin d'avoir des valeurs de pH pouvant servir de "référence" déduites de façon non opérationnelle.

Les solutions binaires ayant exactement les mêmes forces ioniques que les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) ont été préparées sauf pour la force ionique  $I=3 \text{ moles.L}^{-1}$  qui a été remplacée par  $I=2.5 \text{ moles.L}^{-1}$  suite à la faible solubilité de  $\text{KNO}_3$ . Les titrages ont été faits de façon à ce que les concentrations molaires de  $\text{HCl}$  ou de  $\text{HNO}_3$  soient les mêmes que pour les solutions binaires ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ). Cette approche de préparation des solutions permet de ne différencier les solutions préparées dans différents mélanges binaires que par leur différence en concentration des ions  $\text{NO}_3^-$ . Ce qui signifie que dans ces solutions les ions nitrates remplacent les ions chlorures. La théorie d'hydratation des ions de Robinson et Bates suppose que les chlorures ne sont pas hydratés.

Selon l'équation non intégrée de Henderson (équation 1.3.16), le potentiel de jonction entre deux solutions dépend, non des concentrations, mais plutôt des activités des espèces ioniques présentes en solution de part et d'autre de la jonction liquide, surtout à grande concentration.

Il est à remarquer que les activités de ions dépendent de leur état en solution notamment de leur hydratation (déduction des coefficients d'activité des ions selon la théorie d'hydratation des ions [6, 8, 18]). De plus les ions nitrates et chlorures hydratés ont un même diamètre  $a_{\text{Cl}^-}^0 = a_{\text{NO}_3^-}^0 = 300 \text{ pm}$  [5] et du point de vue transport ionique les

conductivités limites équivalentes des deux anions sont de même ordre de grandeur soit de  $\lambda^\circ_{Cl^-} = 76.35 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mole}^{-1}$  et  $\lambda^\circ_{NO_3^-} = 71.46 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mole}^{-1}$  [2].

Toutes ces similitudes permettent de considérer que les deux anions  $NO_3^-$  et  $Cl^-$  induisent un potentiel de jonction de même ordre de grandeur entre les solutions où ces anions sont en même concentration et l'électrolyte de référence de la CGE le KCl 3 moles.L<sup>-1</sup>. L'équation de Nernst (1.4.20) peut s'écrire

$$E_{j_x} = E - E^{0'}_{CGE} + k' p a_{H^+} \quad (2.4.5)$$

En remplaçant dans cette équation les valeurs de  $pH_{RB}$  calculés pour les solutions (HCl, KCl) et les constantes  $E^{0'}_{CGE}$  et  $k'$  par leurs valeurs respectives ainsi que les potentiels mesurés (par la CGE) pour ces solutions, on obtient un potentiel dit effectif selon la relation (2.4.6)

$$E_{j \text{ effect.}(HCl, KCl)} = E - E^{0'}_{CGE} + k' pH_{RB} \quad (2.4.6)$$

Par ailleurs l'équation de Henderson nous permet de calculer par approximation le potentiel de jonction entre les solutions (HCl, KCl) et la solution d'électrolyte 3 moles.L<sup>-1</sup> KCl ( $E_{j \text{ Hend.}(HCl, KCl)}$ ). Dès lors on peut évaluer la partie du potentiel de jonction non évaluée par l'équation de Henderson

$$dE_j = E_{j \text{ effect.}(HCl, KCl)} - E_{j \text{ Hend.}(HCl, KCl)} \quad (2.4.7)$$

En se basant sur les similitudes d'hydratation et de conductivité entre les anions  $NO_3^-$  et  $Cl^-$  on peut assumer un même potentiel de jonction non évaluée par l'équation de Henderson ( $dE_j$ ) pour les solutions binaires de (HCl, KCl) et (HCl,  $KNO_3$ ) et ( $HNO_3$ ,  $KNO_3$ ) de même force ionique et de mêmes concentrations de HCl ou de  $HNO_3$ . On peut alors calculer un potentiel de jonction effectif (équation (2.4.8)) pour les solutions (HCl,  $KNO_3$ ) et ( $HNO_3$ ,  $KNO_3$ ) sur base du potentiel de jonction calculé par l'équation de Henderson et sur la valeur de  $dE_j$ .

$$E_{j \text{ effect.}(HCl, KNO_3) \text{ ou } (HNO_3, KNO_3)} = E_{j \text{ Hend.}(HCl, KNO_3) \text{ ou } (HNO_3, KNO_3)} - dE_j \quad (2.4.8)$$

L'équation (2.4.5) devient

$$pH_T = \frac{E^{0'}_{CGE} - E + E_{j \text{ effect.}(HCl, KNO_3) \text{ ou } (HNO_3, KNO_3)}}{k'} \quad (2.4.9)$$

Cette équation permet de calculer des pH mi – théoriques mi- expérimentaux,  $pH_{T1}$  et  $pH_{T2}$  respectivement pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) en remplaçant  $E^{0'}_{CGE}$  et  $k'$  par leurs valeurs ; E est le potentiel mesuré par la CGE pour ces solutions. Comme le  $pH_{RB}$  pour les solutions (HCl, KCl), il sera accepté que les valeurs  $pH_T$  ont un maximum de signification thermodynamique et qu'ils correspondent à l'activité des ions H<sup>+</sup> dans les solutions binaires (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>). Ils permettent ainsi la comparaison avec les valeurs de pH mesurées opérationnellement dans ces solutions.

Après calibrage avec 2 et 3 solutions standards, les pH ont été mesurés pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) obtenant les  $pH_{ob2}$  et  $pH_{ob3}$ . Des valeurs  $pH_{ex}$  ont été également calculées à partir du potentiel mesuré pour ces solutions en utilisant l'équation (2.4.2). Les valeurs mesurées et calculées sont comparées aux valeurs de référence  $pH_{T1}$  (ou  $pH_{T2}$ ) en donnant  $dpH_{ob2}$ ,  $dpH_{ob3}$ ,  $dpH_{ex}$ . Les résultats de ces mesures et calculs sont donnés dans les tableaux (2.31-2.40) pour les forces ioniques  $I = 2.5 ; 2 ; 1 ; 0.5$  et  $0.1 \text{ mole.L}^{-1}$ .

### 2.4.6.2 Résultats pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>)

Tableau 2.31 Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) à force ionique totale  $I=2.5 \text{ moles.L}^{-1}$

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>T1</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.055888	338.10	1.182	1.149	1.15	1.145	-0.03	-0.037	-0.033
0.037274	327.65	1.357	1.331	1.34	1.331	-0.02	-0.026	-0.026
0.027961	320.40	1.484	1.456	1.46	1.457	-0.02	-0.027	-0.028
0.022371	314.40	1.584	1.559	1.57	1.559	-0.02	-0.025	-0.025
0.018644	310.15	1.656	1.632	1.64	1.639	-0.02	-0.018	-0.024
0.015982	306.05	1.727	1.702	1.71	1.707	-0.02	-0.020	-0.024
0.013985	302.65	1.785	1.761	1.77	1.765	-0.02	-0.020	-0.024
0.012431	299.70	1.835	1.811	1.82	1.817	-0.02	-0.019	-0.024
0.011188	296.95	1.881	1.858	1.87	1.864	-0.02	-0.017	-0.023
0.010172	294.50	1.922	1.900	1.91	1.907	-0.02	-0.015	-0.023
0.009324	292.15	1.963	1.940	1.95	1.945	-0.02	-0.018	-0.023
0.008607	290.20	1.995	1.973	1.99	1.980	-0.01	-0.016	-0.022
0.007992	288.25	2.030	2.006	2.02	2.012	-0.01	-0.018	-0.024
0.007460	286.50	2.059	2.036	2.05	2.043	-0.01	-0.016	-0.023
0.006993	284.80	2.089	2.065	2.08	2.072	-0.01	-0.017	-0.024
0.006582	283.20	2.113	2.092	2.11	2.097	-0.01	-0.016	-0.021
0.006216	281.85	2.138	2.115	2.14	2.125	0.00	-0.013	-0.023
0.005889	280.30	2.164	2.141	2.16	2.150	-0.01	-0.015	-0.023
0.005595	279.10	2.182	2.162	2.18	2.173	-0.01	-0.010	-0.020
0.005329	277.80	2.207	2.184	2.21	2.195	0.00	-0.012	-0.023
0.005086	276.60	2.226	2.204	2.23	2.214	0.00	-0.012	-0.022
0.004865	275.40	2.248	2.225	2.25	2.235	0.00	-0.014	-0.023
0.004663	274.15	2.268	2.246	2.27	2.254	0.00	-0.014	-0.022
0.004476	273.30	2.283	2.260	2.28	2.272	-0.01	-0.011	-0.022

Tableau 2.32 *Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) à force ionique totale  $I=2 \text{ moles.L}^{-1}$*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>T1</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.054777	335.75	1.209	1.187	1.17	1.168	-0.04	-0.041	-0.022
0.036533	325.20	1.389	1.371	1.35	1.349	-0.04	-0.041	-0.018
0.027406	317.95	1.514	1.497	1.48	1.482	-0.04	-0.032	-0.017
0.021927	312.05	1.613	1.598	1.58	1.591	-0.03	-0.022	-0.015
0.018274	307.55	1.690	1.675	1.67	1.671	-0.03	-0.019	-0.015
0.015665	303.50	1.758	1.745	1.73	1.736	-0.03	-0.023	-0.013
0.013707	300.05	1.816	1.804	1.79	1.795	-0.03	-0.021	-0.013
0.012185	297.10	1.867	1.854	1.84	1.844	-0.03	-0.023	-0.012
0.010966	294.40	1.913	1.900	1.89	1.892	-0.02	-0.021	-0.012
0.009970	291.80	1.956	1.945	1.93	1.934	-0.03	-0.022	-0.011
0.009139	289.60	1.994	1.982	1.97	1.974	-0.02	-0.020	-0.011
0.008436	287.70	2.026	2.015	2.00	2.008	-0.03	-0.018	-0.011
0.007834	285.70	2.059	2.049	2.04	2.042	-0.02	-0.018	-0.011
0.007312	283.90	2.089	2.079	2.07	2.072	-0.02	-0.017	-0.010
0.006855	282.20	2.117	2.108	2.10	2.104	-0.02	-0.013	-0.009
0.006452	280.70	2.144	2.134	2.12	2.129	-0.02	-0.015	-0.010
0.006093	279.20	2.168	2.159	2.15	2.155	-0.02	-0.014	-0.009
0.005773	278.00	2.189	2.180	2.17	2.179	-0.02	-0.011	-0.009
0.005484	276.35	2.217	2.208	2.20	2.203	-0.02	-0.014	-0.009
0.005223	275.10	2.236	2.229	2.22	2.226	-0.02	-0.011	-0.007
0.004985	273.95	2.257	2.249	2.24	2.245	-0.02	-0.012	-0.008
0.004769	272.70	2.277	2.270	2.26	2.265	-0.02	-0.012	-0.007
0.004570	271.75	2.292	2.286	2.28	2.283	-0.01	-0.009	-0.006
0.004387	270.75	2.310	2.303	2.30	2.302	-0.01	-0.008	-0.007

*Tableau 2.33 Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) à force ionique totale  $I=1 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>T1</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.020899	308.65	1.699	1.652	1.67	1.662	-0.03	-0.037	-0.047
0.013935	298.15	1.875	1.832	1.85	1.844	-0.03	-0.031	-0.043
0.010452	290.65	1.999	1.961	1.98	1.977	-0.02	-0.022	-0.039
0.008362	284.70	2.100	2.063	2.08	2.083	-0.02	-0.018	-0.038
0.006968	280.15	2.177	2.140	2.17	2.163	-0.01	-0.014	-0.036
0.005973	276.20	2.244	2.208	2.23	2.228	-0.01	-0.016	-0.037
0.005226	272.80	2.306	2.266	2.29	2.285	-0.02	-0.021	-0.040
0.004646	269.80	2.353	2.317	2.35	2.336	-0.01	-0.017	-0.037
0.004181	267.10	2.397	2.363	2.39	2.380	-0.01	-0.017	-0.034
0.003801	264.50	2.439	2.407	2.43	2.423	-0.01	-0.017	-0.032
0.003484	262.35	2.478	2.443	2.47	2.463	-0.01	-0.015	-0.034
0.003216	260.25	2.513	2.479	2.51	2.500	0.00	-0.013	-0.033
0.002987	258.30	2.545	2.512	2.54	2.531	-0.01	-0.014	-0.033
0.002788	256.60	2.574	2.541	2.57	2.563	0.00	-0.011	-0.033
0.002613	254.85	2.602	2.571	2.60	2.591	0.00	-0.011	-0.031
0.002460	253.30	2.629	2.597	2.63	2.618	0.00	-0.012	-0.032
0.002323	251.85	2.652	2.622	2.66	2.643	0.01	-0.009	-0.030
0.002201	250.50	2.674	2.645	2.68	2.668	0.01	-0.006	-0.029
0.002091	249.15	2.696	2.668	2.70	2.689	0.00	-0.007	-0.028
0.001991	248.00	2.712	2.687	2.72	2.710	0.01	-0.003	-0.025
0.001901	246.85	2.734	2.707	2.74	2.730	0.01	-0.004	-0.028
0.001818	245.60	2.754	2.728	2.76	2.750	0.01	-0.004	-0.026
0.001742	244.55	2.772	2.746	2.78	2.769	0.01	-0.003	-0.026
0.001673	243.50	2.790	2.764	2.80	2.787	0.01	-0.004	-0.026

*Tableau 2.34 Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) à force ionique totale  $I=0.5 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>T1</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.012795	294.05	1.955	1.898	1.92	1.910	-0.04	-0.046	-0.058
0.008531	283.30	2.136	2.082	2.11	2.098	-0.03	-0.039	-0.054
0.006399	276.20	2.256	2.204	2.23	2.223	-0.03	-0.033	-0.052
0.005119	270.20	2.356	2.306	2.34	2.326	-0.02	-0.030	-0.050
0.004266	265.65	2.432	2.384	2.42	2.408	-0.01	-0.025	-0.049
0.003657	261.55	2.500	2.453	2.49	2.476	-0.01	-0.024	-0.047
0.003199	258.05	2.559	2.513	2.55	2.535	-0.01	-0.024	-0.046
0.002844	255.05	2.608	2.564	2.60	2.586	-0.01	-0.022	-0.044
0.002560	252.35	2.653	2.610	2.65	2.634	0.00	-0.020	-0.043
0.002327	249.85	2.696	2.652	2.69	2.675	-0.01	-0.021	-0.043
0.002133	247.60	2.733	2.691	2.73	2.713	0.00	-0.020	-0.042
0.001969	245.60	2.765	2.725	2.77	2.748	0.01	-0.017	-0.040
0.001828	243.65	2.799	2.758	2.80	2.781	0.00	-0.019	-0.041
0.001706	241.90	2.827	2.787	2.83	2.811	0.00	-0.016	-0.039
0.001600	240.30	2.853	2.815	2.86	2.839	0.01	-0.014	-0.038
0.001506	238.75	2.878	2.841	2.89	2.866	0.01	-0.013	-0.037
0.001422	237.25	2.905	2.866	2.91	2.891	0.01	-0.014	-0.038
0.001347	235.95	2.926	2.888	2.93	2.915	0.00	-0.012	-0.038
0.001280	234.60	2.947	2.911	2.96	2.937	0.01	-0.010	-0.035
0.001219	233.50	2.964	2.930	2.98	2.960	0.02	-0.004	-0.033
0.001164	232.20	2.987	2.952	3.00	2.980	0.01	-0.007	-0.035
0.001113	231.00	3.006	2.973	3.02	3.000	0.01	-0.006	-0.033
0.001067	229.95	3.022	2.990	3.04	3.019	0.02	-0.004	-0.032
0.001024	228.95	3.042	3.007	3.06	3.035	0.02	-0.007	-0.034

*Tableau 2.35 Les mesures potentiométriques pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) à force ionique totale  $I=0.1 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>m<sub>HCl</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>T1</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.002517	252.60	2.664	2.595	2.62	2.628	-0.04	-0.036	-0.069
0.001678	241.80	2.846	2.779	2.81	2.815	-0.04	-0.032	-0.067
0.001259	234.55	2.971	2.902	2.94	2.940	-0.03	-0.031	-0.069
0.001007	228.60	3.069	3.003	3.04	3.043	-0.03	-0.026	-0.066
0.000839	224.00	3.147	3.081	3.12	3.123	-0.03	-0.025	-0.066
0.000719	220.05	3.213	3.148	3.19	3.192	-0.02	-0.021	-0.065
0.000629	216.75	3.269	3.204	3.25	3.249	-0.02	-0.020	-0.065
0.000559	213.60	3.321	3.258	3.30	3.301	-0.02	-0.020	-0.063
0.000503	210.90	3.366	3.303	3.35	3.349	-0.02	-0.018	-0.063
0.000458	208.35	3.412	3.347	3.39	3.392	-0.02	-0.020	-0.065
0.000420	206.10	3.446	3.385	3.43	3.431	-0.02	-0.016	-0.061
0.000387	204.05	3.478	3.420	3.47	3.468	-0.01	-0.010	-0.059
0.000360	202.15	3.509	3.452	3.50	3.500	-0.01	-0.010	-0.057
0.000336	200.35	3.543	3.482	3.53	3.532	-0.01	-0.012	-0.061
0.000315	198.65	3.570	3.511	3.56	3.560	-0.01	-0.010	-0.058
0.000296	197.05	3.596	3.538	3.59	3.587	-0.01	-0.009	-0.057
0.000280	195.55	3.620	3.564	3.62	3.613	0.00	-0.008	-0.056
0.000265	194.10	3.644	3.588	3.64	3.637	0.00	-0.007	-0.056
0.000252	192.85	3.663	3.610	3.66	3.660	0.00	-0.003	-0.054
0.000240	191.55	3.686	3.632	3.69	3.683	0.00	-0.003	-0.054
0.000229	190.35	3.706	3.652	3.71	3.703	0.00	-0.003	-0.054
0.000219	189.25	3.723	3.671	3.73	3.724	0.01	0.000	-0.053
0.000210	188.10	3.743	3.690	3.75	3.742	0.01	-0.002	-0.053
0.000201	187.00	3.761	3.709	3.77	3.760	0.01	-0.001	-0.052



### 2.4.6.3 Résultats pour les solutions ( $\text{HNO}_3$ , $\text{KNO}_3$ )

Tableau 2.36 Les mesures potentiométriques pour les solutions ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) à force ionique totale  $I=2.5 \text{ mole.L}^{-1}$

$\text{mHNO}_3$	E (mV)	$\text{pH}_{\text{T2}}$	$\text{pH}_{\text{ex}}$	$\text{pH}_{\text{ob2}}$	$\text{pH}_{\text{ob3}}$	$\text{dpH}_{\text{ob2}}$	$\text{dpH}_{\text{ob3}}$	$\text{dpH}_{\text{ex}}$
0.055922	337.80	1.187	1.154	1.16	1.164	-0.03	-0.023	-0.033
0.037289	327.10	1.367	1.340	1.35	1.349	-0.02	-0.018	-0.026
0.027969	319.55	1.507	1.479	1.48	1.470	-0.03	-0.037	-0.028
0.022377	313.75	1.595	1.570	1.57	1.579	-0.03	-0.016	-0.025
0.018648	309.15	1.673	1.649	1.65	1.652	-0.02	-0.022	-0.024
0.015985	305.00	1.744	1.720	1.72	1.718	-0.02	-0.026	-0.024
0.013987	301.75	1.800	1.776	1.77	1.777	-0.03	-0.023	-0.024
0.012433	298.85	1.850	1.825	1.83	1.831	-0.02	-0.019	-0.024
0.011190	296.00	1.897	1.874	1.87	1.877	-0.03	-0.021	-0.023
0.010173	293.50	1.939	1.917	1.92	1.918	-0.02	-0.021	-0.023
0.009325	291.30	1.977	1.954	1.96	1.957	-0.02	-0.021	-0.023
0.008608	289.20	2.012	1.990	1.99	1.991	-0.02	-0.022	-0.022
0.007993	287.15	2.048	2.025	2.03	2.024	-0.02	-0.025	-0.024
0.007460	285.50	2.076	2.053	2.05	2.054	-0.03	-0.022	-0.023
0.006994	283.85	2.105	2.081	2.08	2.082	-0.02	-0.023	-0.024
0.006583	282.25	2.129	2.108	2.11	2.110	-0.02	-0.020	-0.021
0.006217	280.80	2.156	2.133	2.14	2.137	-0.02	-0.019	-0.023
0.005890	279.35	2.180	2.158	2.16	2.161	-0.02	-0.020	-0.023
0.005595	278.00	2.201	2.180	2.18	2.183	-0.02	-0.018	-0.020
0.005329	276.85	2.223	2.200	2.21	2.203	-0.01	-0.020	-0.023
0.005087	275.50	2.245	2.223	2.23	2.225	-0.01	-0.020	-0.022
0.004865	274.45	2.264	2.241	2.24	2.244	-0.02	-0.020	-0.023
0.004663	273.30	2.283	2.260	2.26	2.263	-0.02	-0.020	-0.022
0.004476	272.35	2.299	2.277	2.28	2.281	-0.02	-0.018	-0.022

Tableau 2.37 *Les mesures potentiométriques pour les solutions ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) à force ionique totale  $I=2 \text{ moles.L}^{-1}$*

<b>mHNO<sub>3</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>T2</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.054809	335.45	1.214	1.192	1.18	1.182	-0.03	-0.032	-0.022
0.036548	325.15	1.390	1.372	1.38	1.364	-0.01	-0.026	-0.018
0.027414	317.80	1.516	1.499	1.50	1.492	-0.01	-0.024	-0.017
0.021933	312.00	1.614	1.599	1.60	1.590	-0.01	-0.024	-0.015
0.018278	307.40	1.693	1.678	1.68	1.670	-0.01	-0.023	-0.015
0.015667	303.40	1.760	1.746	1.75	1.740	-0.01	-0.020	-0.013
0.013709	299.85	1.820	1.807	1.81	1.801	-0.01	-0.019	-0.013
0.012186	296.75	1.872	1.860	1.86	1.852	-0.01	-0.021	-0.012
0.010968	294.15	1.917	1.905	1.91	1.898	-0.01	-0.019	-0.012
0.009971	291.70	1.957	1.946	1.95	1.939	-0.01	-0.019	-0.011
0.009140	289.55	1.994	1.983	1.99	1.977	0.00	-0.017	-0.011
0.008437	287.40	2.031	2.020	2.02	2.011	-0.01	-0.020	-0.011
0.007834	285.50	2.063	2.052	2.06	2.045	0.00	-0.018	-0.011
0.007312	283.75	2.091	2.082	2.09	2.076	0.00	-0.016	-0.010
0.006855	282.05	2.120	2.111	2.12	2.105	0.00	-0.015	-0.009
0.006452	280.50	2.147	2.137	2.14	2.132	-0.01	-0.015	-0.010
0.006094	279.00	2.172	2.163	2.17	2.157	0.00	-0.015	-0.009
0.005773	277.60	2.196	2.187	2.19	2.181	-0.01	-0.015	-0.009
0.005484	276.25	2.218	2.210	2.22	2.204	0.00	-0.015	-0.009
0.005223	274.95	2.239	2.232	2.24	2.225	0.00	-0.014	-0.007
0.004986	273.85	2.258	2.250	2.26	2.244	0.00	-0.014	-0.008
0.004769	272.75	2.276	2.269	2.28	2.265	0.00	-0.011	-0.007
0.004570	271.60	2.295	2.289	2.30	2.282	0.01	-0.013	-0.006
0.004387	270.50	2.314	2.307	2.32	2.300	0.01	-0.014	-0.007

Tableau 2.38 *Les mesures potentiométriques pour les solutions ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) à force ionique totale  $I=1 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>mHNO<sub>3</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>T2</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.020904	307.50	1.718	1.671	1.68	1.666	-0.04	-0.052	-0.047
0.013937	296.80	1.898	1.855	1.86	1.855	-0.04	-0.043	-0.043
0.010453	289.55	2.018	1.979	1.99	1.989	-0.03	-0.029	-0.039
0.008363	283.25	2.125	2.087	2.09	2.084	-0.03	-0.041	-0.038
0.006969	278.90	2.198	2.161	2.17	2.168	-0.03	-0.030	-0.036
0.005973	274.90	2.266	2.230	2.24	2.235	-0.03	-0.032	-0.037
0.005227	271.60	2.326	2.286	2.30	2.295	-0.03	-0.032	-0.040
0.004646	268.55	2.375	2.338	2.35	2.346	-0.02	-0.029	-0.037
0.004181	265.80	2.419	2.385	2.40	2.388	-0.02	-0.031	-0.034
0.003801	263.40	2.458	2.425	2.44	2.432	-0.02	-0.026	-0.032
0.003485	260.25	2.495	2.464	2.475	2.471	-0.02	-0.025	-0.031
0.003217	258.95	2.535	2.501	2.51	2.507	-0.02	-0.028	-0.033
0.002987	257.05	2.567	2.533	2.55	2.539	-0.02	-0.028	-0.033
0.002788	255.30	2.596	2.563	2.58	2.570	-0.02	-0.026	-0.033
0.002613	253.60	2.623	2.592	2.61	2.596	-0.02	-0.028	-0.031
0.002460	252.05	2.651	2.618	2.63	2.624	-0.02	-0.027	-0.032
0.002323	250.60	2.673	2.643	2.66	2.649	-0.02	-0.024	-0.030
0.002201	249.15	2.697	2.668	2.68	2.673	-0.02	-0.024	-0.029
0.002091	247.85	2.718	2.690	2.70	2.695	-0.02	-0.023	-0.028
0.001991	246.55	2.737	2.712	2.73	2.716	-0.01	-0.022	-0.025
0.001901	245.40	2.759	2.731	2.75	2.738	-0.01	-0.021	-0.028
0.001818	244.15	2.778	2.752	2.76	2.756	-0.02	-0.023	-0.026
0.001742	243.20	2.795	2.769	2.78	2.776	-0.01	-0.019	-0.026
0.001673	242.15	2.813	2.786	2.80	2.794	-0.01	-0.019	-0.026

Tableau 2.39 *Les mesures potentiométriques pour les solutions ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) à force ionique totale  $I=0.5 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>mHNO<sub>3</sub></b>	<b>E(mV)</b>	<b>pH<sub>T2</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.012792	293.10	1.971	1.914	1.93	1.912	-0.05	-0.059	-0.058
0.008528	282.40	2.151	2.097	2.11	2.096	-0.04	-0.055	-0.054
0.006396	275.10	2.275	2.222	2.23	2.227	-0.04	-0.048	-0.052
0.005117	269.25	2.372	2.322	2.34	2.328	-0.03	-0.044	-0.050
0.004264	264.55	2.451	2.402	2.42	2.408	-0.03	-0.043	-0.049
0.003655	260.40	2.520	2.473	2.48	2.474	-0.04	-0.046	-0.047
0.003198	257.25	2.573	2.526	2.54	2.536	-0.03	-0.037	-0.046
0.002843	254.05	2.625	2.581	2.60	2.585	-0.03	-0.041	-0.044
0.002559	251.55	2.667	2.623	2.64	2.632	-0.03	-0.035	-0.043
0.002326	248.80	2.714	2.670	2.68	2.674	-0.03	-0.040	-0.043
0.002132	246.70	2.748	2.706	2.72	2.713	-0.03	-0.036	-0.042
0.001968	244.65	2.781	2.741	2.76	2.749	-0.02	-0.032	-0.040
0.001828	242.70	2.815	2.774	2.79	2.782	-0.03	-0.034	-0.041
0.001706	240.90	2.844	2.804	2.82	2.812	-0.02	-0.032	-0.039
0.001599	239.25	2.871	2.832	2.85	2.841	-0.02	-0.030	-0.038
0.001505	237.75	2.895	2.858	2.88	2.868	-0.01	-0.027	-0.037
0.001421	236.20	2.923	2.884	2.90	2.893	-0.02	-0.030	-0.038
0.001347	234.85	2.945	2.907	2.93	2.917	-0.01	-0.028	-0.038
0.001279	233.45	2.966	2.931	2.95	2.940	-0.02	-0.026	-0.035
0.001218	232.25	2.985	2.951	2.97	2.962	-0.01	-0.023	-0.033
0.001163	230.95	3.008	2.973	2.99	2.983	-0.02	-0.026	-0.035
0.001112	229.80	3.026	2.993	3.01	3.002	-0.02	-0.025	-0.033
0.001066	228.75	3.043	3.011	3.03	3.021	-0.01	-0.022	-0.032
0.001023	227.75	3.062	3.028	3.05	3.039	-0.01	-0.023	-0.034

Tableau 2.40 *Les mesures potentiométriques pour les solutions (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) à force ionique totale  $I=0.1 \text{ mole.L}^{-1}$*

<b>mHNO<sub>3</sub></b>	<b>E (mV)</b>	<b>pH<sub>T2</sub></b>	<b>pH<sub>ex</sub></b>	<b>pH<sub>ob2</sub></b>	<b>pH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ob2</sub></b>	<b>dpH<sub>ob3</sub></b>	<b>dpH<sub>ex</sub></b>
0.002517	251.40	2.684	2.615	2.64	2.635	-0.04	-0.050	-0.069
0.001678	240.70	2.865	2.797	2.82	2.818	-0.04	-0.047	-0.067
0.001259	233.10	2.996	2.927	2.95	2.948	-0.05	-0.048	-0.069
0.001007	227.20	3.093	3.027	3.05	3.052	-0.04	-0.041	-0.066
0.000839	222.35	3.175	3.109	3.14	3.135	-0.04	-0.041	-0.066
0.000719	218.35	3.242	3.177	3.21	3.206	-0.03	-0.036	-0.065
0.000629	214.95	3.300	3.235	3.27	3.267	-0.03	-0.033	-0.065
0.000559	211.75	3.352	3.289	3.32	3.318	-0.03	-0.034	-0.063
0.000503	208.75	3.403	3.340	3.37	3.367	-0.03	-0.036	-0.063
0.000458	206.15	3.449	3.384	3.42	3.410	-0.03	-0.039	-0.065
0.000420	203.85	3.484	3.423	3.46	3.453	-0.02	-0.032	-0.061
0.000387	201.70	3.518	3.460	3.49	3.487	-0.03	-0.031	-0.059
0.000360	199.70	3.551	3.493	3.53	3.522	-0.02	-0.029	-0.057
0.000336	197.80	3.587	3.526	3.56	3.554	-0.03	-0.033	-0.061
0.000315	196.00	3.615	3.556	3.59	3.584	-0.02	-0.031	-0.058
0.000296	194.40	3.641	3.583	3.62	3.613	-0.02	-0.028	-0.057
0.000280	192.80	3.667	3.610	3.65	3.640	-0.02	-0.027	-0.056
0.000265	191.30	3.692	3.636	3.67	3.666	-0.02	-0.026	-0.056
0.000252	189.90	3.713	3.660	3.70	3.691	-0.01	-0.023	-0.054
0.000240	188.50	3.738	3.683	3.72	3.713	-0.02	-0.025	-0.054
0.000229	187.20	3.759	3.705	3.74	3.737	-0.02	-0.023	-0.054
0.000219	186.00	3.778	3.726	3.77	3.757	-0.01	-0.021	-0.053
0.000210	184.70	3.801	3.748	3.79	3.778	-0.01	-0.023	-0.053
0.000201	183.55	3.820	3.767	3.81	3.797	-0.01	-0.023	-0.052

#### 2.4.6.4 Discussion

Tout comme pour les solutions binaires (HCl, KCl), une étude potentiométrique a été effectuée pour les solutions binaires (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>). Pour pouvoir faire un parallélisme, les solutions exactement de mêmes forces ioniques et de mêmes concentrations molaires en HCl et HNO<sub>3</sub> ont été préparées. Conformément aux explications données dans le paragraphe 2.4.6.1 et comme cela a été fait pour les solutions (HCl, KCl), les différences entre les pH mesurés opérationnellement après calibrage avec 2 et 3 standards et les pH mi- théoriques et mi- expérimentaux ( $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3}$ ) ont été calculés et sont donnés dans les tableaux (2.31-2.40).

Comme cela fût le cas pour les solutions binaires (HCl, KCl), les différences  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3}$  sont attribués au potentiel de jonction résiduel exprimé par l'équation (2.4.3) et sont dûes au fait que la force ionique des solutions standards/tampons utilisées pour calibrer le pH est différente de celle des solutions inconnues. Une affirmation qui a été expérimentalement vérifiée pour les solutions (HCl, KCl) avec  $I = 3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$  et dont les résultats sont donnés dans le paragraphe 2.4.5.

D'une façon générale  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3}$  sont  $\leq 0$  et au vu de l'équation (2.4.3) cela implique  $E_{jx} \geq E_{js}$  puisque ici aussi les deux potentiels de jonctions sont inférieurs à 0 étant donné que les solutions "inconnues" sont acides. Pour les solutions de plus grande concentration de HCl ou de HNO<sub>3</sub>, le potentiel de jonction  $E_{jx}$  est le plus grand à cause de la plus grande concentration des ions H<sup>+</sup> et il diminue en fonction de la diminution de la proportion de ces acides dans le mélange. En même temps diminuent aussi les  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3}$ . A un certain moment  $E_{jx}$  et  $E_{js}$  s'annulent ( $dpH_{ob2}=dpH_{ob3}=0$ ) et comme  $E_{jx}$  continue de diminuer et devient  $< E_{js}$ , les  $dpH_{ob2}$  et  $dpH_{ob3} > 0$  et augmentent légèrement.

En général pour leur valeurs négatives  $dpH_{ob3} \geq dpH_{ob2}$  tandis que pour leurs valeurs positives les  $dpH_{ob2} \geq dpH_{ob3}$ . Comme cela est le cas pour les solutions (HCl, KCl) cela pourrait être dû au fait que des potentiels de jonction entre l'électrolyte de référence KCl  $3 \text{ moles.L}^{-1}$  et les solutions standards utilisées pour faire le calibrage avec 2 ou 3 standards  $E_{js(2)}$  et  $E_{js(3)}$  sont différents et que  $E_{js(3)} < E_{js(2)}$ . Vu que les valeurs  $E_{jx}$  sont les mêmes que le calibrage soit faite avec 2 solutions standard ou qu'elle soit faite avec 3 solutions standard, c'est à leurs variations en fonction des concentrations de HCl et de

HNO<sub>3</sub> ou en fonction de la variation de la force ionique que sont attribuables les changements de signe et de valeur de dpH<sub>ob3</sub> et de dpH<sub>ob2</sub>.

Quand la force ionique diminue,  $E_{jx}$  augmente tandis que  $E_{js}$  reste constant pour les mesures effectuées après calibrage à 2 et à 3 points. La résultante de cette situation est que dpH<sub>ob2</sub> et dpH<sub>ob3</sub> augmentent relativement légèrement quand la force ionique diminue.

En passant des solutions binaires (HCl, KCl) aux solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>), une partie des anions chlorures (de KCl) est remplacée par les anions nitrates (de KNO<sub>3</sub>), tandis qu'en passant aux solutions (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) tous les anions chlorures sont remplacés par les anions nitrates. Selon l'équation (2.4.8), une partie du potentiel de jonction effectif est exprimée selon l'équation de Henderson et, vu les conductivités limites équivalentes des ions en présence en particulier celles des anions chlorures et nitrates, les potentiels de jonction  $E_{jx(HCl,KCl)} < E_{jx(HCl,KNO_3)} < E_{jx(HNO_3,KNO_3)}$  ; si les valeurs de  $E_{js(2)}$  et  $E_{js(3)}$  sont les mêmes dans le cas des 3 solutions, ça pourrait expliquer pourquoi les dpH<sub>ob</sub> sont en grande partie positifs pour les solutions (HCl, KCl), en grande partie négatifs pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) et quasi-entièrement négatifs pour les solutions (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>).

## ***2.5 Appréciation d'incertitudes***

### ***2.5.1 Généralités***

L'appréciation de l'incertitude sur les mesures reçoit de plus en plus d'attention en chimie analytique en vue du contrôle de la qualité et dans la métrologie et la traçabilité. [57-59]. Les normes standard ISO/IEC 17025 (ISO : International organization for standardization ; IEC : International electrotechnical commission) utilisés souvent comme base dans l'accréditation des laboratoires d'analyse stipule que "les laboratoires d'essais devront avoir et appliquer des procédures pour estimer l'incertitude des mesures " [60]

Selon l'approche ISO [60] telle qu'elle a été adaptée par EURACHEM (Focus for analytical chemistry in Europe) [61] et IUPAC [36], si une mesure  $y$  est fonction d'un certain nombre d'autres quantités tel que :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (2.5.1)$$

l'incertitude standard combinée est alors donnée par :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (2.5.2)$$

Dans cette équation  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  est appelé le coefficient de sensibilité et peut être approximé

par :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + \Delta x_i) - y(x_i)}{\Delta x_i} \quad (2.5.3)$$

Selon les recommandations Eurachem/Citac  $\Delta x_i = u(x_i)$  mais suite à une probable non linéarité de la fonction  $y$  [61-62] (Citac : the consuming industries trade action coalition), il est beaucoup plus prudent de prendre

$$\Delta x_i = \frac{u(x_i)}{10} \quad (2.5.4)$$

Les calculs sont faits de telle façon que les incertitudes sans fonction de distribution et exprimés sous forme de “ $\pm$ ” sont supposées avoir une distribution rectangulaire et sont donc divisées par  $\sqrt{3}$  pour les transformer en incertitudes standard. [60,61]. Lorsqu'une mesure est une moyenne de plusieurs mesures, l'incertitude standard qui lui est associée est simplement la déviation standard à la moyenne de toutes les mesures. L'incertitude standard fixée  $U$  est calculée en multipliant l'incertitude standard combinée par un facteur numérique  $k$  appelé aussi “the coverage factor” il s'agit d'un facteur qui montre le pourcentage de confiance des résultats tombant dans la limite  $\pm U$ . Une valeur typique de  $k = 2$  soit 95% de confiance sera utilisée dans les calculs.

Quelques travaux ont été réalisés sur l'appréciation de l'incertitude sur les mesures de pH [63-65]. Pour estimer l'incertitude sur une valeur de pH, il faut identifier différentes sources d'incertitudes individuelles et pouvoir les quantifier en vu d'un calcul de l'incertitude globale liée à la valeur de pH mesurée ou calculée.



Les incertitudes sont calculées pour les valeurs de pH calculées ( $pH_{ex}$  et  $pH_{RB}$ ) et mesurés ( $pH_{ob2}$  et  $pH_{ob3}$ ). La procédure développée pour estimer les incertitudes est basée sur les propriétés du matériel utilisé lors des mesures de pH et de potentiel. Il s'agit de l'électrode CGE, du pH mètre, du système de thermostatisation et de l'appareillage de mesure de densités des solutions standard utilisées lors du calibrage. Sur base des sources d'incertitudes liées à chaque composant de l'appareillage de mesure et en utilisant les expressions mathématiques de chacune des valeurs dont l'incertitude est recherchée un modèle mathématique à partir du quel l'incertitude sera calculée est établi.

### **2.5.2. Identification des sources d'incertitudes et leur évaluation.**

#### **2.5.2.1 Valeurs calculées $pH_{ex}$ et $pH_{RB}$**

Les valeurs de  $pH_{ex}$  sont calculées à l'aide de l'équation (2.4.2). Comme le montre cette équation, l'incertitude  $U(pH_{ex})$  dépend de l'incertitude sur  $E$ ,  $E'^{0}_{CGE}$  et  $k'$ . Ces deux dernières sont des moyennes obtenues expérimentalement par extrapolation de la fonction  $E$  vs  $\log a_{H^+}$ . Les déviations standard à ces valeurs moyennes  $E'^{0}_{CGE}$  et  $k'$  constituent leurs incertitudes et on a :  $U(E'^{0}_{CGE}) = 0.26$  et  $U(k') = 0.11$ .

L'origine de l'incertitude sur les valeurs de potentiel mesurées  $E$  est :

- La reproductibilité des mesures :  $\pm 0.1$  mV
- Le potentiel drift de l'électrode : 0.116 mV

Des exemples de calculs des incertitudes  $U(pH_{ex})$  sont donnés dans les tableaux (2.41-2.43) pour les forces ioniques  $I = 3, 2$ , et  $0.1$  moles.L<sup>-1</sup>. La fonction de base des calculs ( $y$ ) est donnée par la relation (2.4.2).

*Tableau 2.41 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ex})$  pour les solutions (HCl,KCl) à  $I=3$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.01844 mole.kg $^{-1}$ .*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i . U(X_i)$
E (mV)	316.60	0.088	0.00884	0.017	0.0015
$k'$ (mV)	59.00	0.110	0.0110	0.026	0.0029
$E^{0'}_{CGE}$ (mV)	407.6	0.260	0.020	0.017	0.0044

La valeur  $U_c(pH_{ex}) = 0.005$  est obtenue et pour un « coverage factor » de 2, l'incertitude standard étendue  **$U(pH_{ex}) = 0.011$**

*Tableau 2.42 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ex})$  pour les solutions (HCl,KCl) à  $I= 2$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.01067 mole.kg $^{-1}$ .*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i . U(X_i)$
E (mV)	295.3	0.088	0.0088	0.017	0.0015
$k'$ (mV)	59.00	0.110	0.0110	0.026	0.0035
$E^{0'}_{CGE}$ (mV)	407.6	0.260	0.0260	0.017	0.0044

La valeur  $U_c(pH_{ex}) = 0.006$  est obtenue et pour un « coverage factor » de 2, l'incertitude standard étendue  **$U(pH_{ex}) = 0.012$** .

*Tableau 2.43 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ex})$  pour les solutions (HCl, KCl) à  $I = 0.1$  moles.L<sup>-1</sup> avec la concentration de HCl = 0.00020 mole.kg<sup>-1</sup>.*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
E (mV)	184.9	0.088	0.0088	0.017	0.0015
$k'$ (mV)	59.00	0.110	0.0110	0.026	0.0070
$E^{0'}_{CGE}$ (mV)	407.6	0.260	0.0260	0.017	0.0044

La valeur  $U_c(pH_{ex}) = 0.008$  est obtenue et pour un « coverage factor » de 2, l'incertitude standard étendue  **$U(pH_{ex}) = 0.016$** .

Le  $pH_{RB}$  est calculé en se basant sur la théorie d'hydratation des ions de Robinson et Bates suivant l'équation (2.3.7) et l'origine de l'incertitude sur cette valeur est l'incertitude sur la concentration. Cette dernière comprend l'incertitude liée au calibrage des solutions stocks par titrage acide basique et l'incertitude liée aux mesures densitométriques pour transformer la molarité en molalité.

Par les équation (2.5.2.-2.5.4),  $U(pH_{RB}) = f(U(C_{HCl, cal.}), U(C_{HCl, dens.}))$  peut être calculé. Des exemples de calculs des incertitudes  $U(pH_{RB})$  sont donnés dans les tableaux (2.44'-2.46') pour les pour les forces ioniques  $I = 3, 2$ , et  $0.1$  moles.L<sup>-1</sup>. L'incertitude est calculée d'abord sur la concentration de HCl dans le mélange qui s'exprime par la fonction

$$y = \frac{C_{HCl(stock)}}{n_d} \quad (2.5.5)$$

avec  $n_d$  : le nombre de dilutions. Les résultats sont donnés dans les tableaux 2.44-2.46. Ensuite le calcul de l'incertitude sur le  $pH_{RB}$  est calculée par la fonction (y) donnée par la relation (2.3.7). Les tableaux 2.44' à 2.46' montrent les résultats de ces calculs.

*Tableau 2.44 Calcul d'incertitude  $U(m_{HCl})$  pour les solutions (HCl, KCl) à  $I=3$  moles.L<sup>-1</sup> avec la concentration de HCl = 0.01667 mole.L<sup>-1</sup>*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$Conc_{HCl}$ (mole.L <sup>-1</sup> )	0.01667	0.00001	9.62E-07	1.105	0.000011
$d_{HCl}$	1.12820	0.00002	1.75E-06	0.011	0.000000

$d_{HCl}$  est la densité de HCl.

$m_{HCl} = 0.01841 \text{ mole.kg}^{-1}$  et  $U_c(m_{HCl}) = 0.00001$  qui pour  $k=2$  devient  $U(m_{HCl}) = 0.00002$

*Tableau 2.44' Calcul d'incertitude  $U(pH_{RB})$  pour les solutions (HCl, KCl) à  $I=3$  moles.L<sup>-1</sup> avec la concentration HCl = 0.01841 mole.kg<sup>-1</sup>.*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$Conc_{HCl}$ (mole.kg <sup>-1</sup> )	0.01841	0.00002	0.2E-05	23.58	0.0005

$U_c(pH_{RB}) = 0.0005$  et  $U(pH_{RB}) = \mathbf{0.001}$  pour  $k=2$

*Tableau 2.45 Calcul d'incertitude  $U(m_{HCl})$  pour les solutions (HCl, KCl) à  $I=2$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.0100 mole. $L^{-1}$ .*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$Conc_{HCl}$ (mole. $L^{-1}$ )	0.01000	0.00001	5.77E-05	1.068	0.000006
$d_{HCl}$	1.08572	0.00002	1.76E-06	0.004	0.000000

$m_{HCl} = 0.01067$  mole.kg $^{-1}$  et  $U_c(m_{HCl}) = 0.000006$  qui pour  $k=2$  devient  $U(m_{HCl}) = 0.00001$

*Tableau 2.45' Calcul d'incertitude  $U(pH_{RB})$  pour les solutions (HCl, KCl) à  $I=2$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.01067 mole.kg $^{-1}$ .*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$Conc_{HCl}$ (mole.kg $^{-1}$ )	0.01067	0.00001	1.20E-05	40.692	0.0005

$U_c(pH_{RB}) = 0.0005$  et  $U(pH_{RB}) = \mathbf{0.001}$  pour  $k=2$

*Tableau 2.46 Calcul d'incertitude  $U(m_{HCl})$  pour les solutions (HCl, KCl) à  $I=0.1$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.00020 mole. $L^{-1}$ .*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U(Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$Conc_{HCl}$ (mole. $L^{-1}$ )	0.00020	0.00000	1.157E-08	1.005	0.000000
$d_{HCl}$	1.00238	0.00002	1.75E-06	0.000	0.000000

$m_{HCl} = 0.000201 \text{ mole.kg}^{-1}$  et  $U_c(m_{HCl}) = 0,00000012$  qui pour  $k=2$  donne  $U(m_{HCl}) = 0.00000023$

*Tableau 2.46' Calcul d'incertitude  $U(pH_{RB})$  pour les solutions (HCl, KCl) à  $I=3$  moles.L<sup>-1</sup> avec la concentration de HCl = 0.000201 mole.kg<sup>-1</sup>.*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U(Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$Conc_{HCl}$ (mole.kg <sup>-1</sup> )	0.000201	0.00000023	2.30E-08	2171.348	0.0005

$U_c(pH_{RB}) = 0.0005$  et  $U(pH_{RB}) = \mathbf{0.001}$  pour  $k=2$

### 2.5.2.2 Valeurs observées $pH_{ob2}$ , $pH_{ob3}$ , et $pH_{ob2}(I)$

Lorsqu'une électrode de verre de pH est utilisée pour les mesures, la relation de Nernst relie le potentiel et l'activité des protons en solution (équation (1.4.20)). Quand on inclue dans cette équation les coordonnées du potentiel iso de l'électrode [1] et que la supposition est faite que le potentiel de jonction est négligeable on obtient :

$$E_X = E_{is} - k'(pH_X - pH_{is}) \quad (2.5.6)$$

En prenant en compte la dépendance de la pente  $k'$  à la température l'équation (2.5.6) devient si un calibrage avec 2 solutions standards est faite:

$$pH_X = \frac{E_{is} - E_X}{k_1'(1 + \alpha \Delta t)} + pH_{is} \quad (2.5.7)$$

et

$$pH_{is} = \frac{E_1 - E_{is}}{k_1'} + pH_1 \quad (2.5.8)$$

$$k_1' = \frac{E_2 - E_1}{pH_1 - pH_2} \quad (2.5.9)$$

est la pente de l'électrode lorsque une mesure de pH a été faite après calibrage avec 2 solutions standards de potentiels  $E_1$ ,  $E_2$  et de  $pH$   $pH_1$ ,  $pH_2$  respectivement. L'équation (2.5.7) devient

$$pH_X = \frac{E_{is} - E_X}{k_1'(1 + \alpha\Delta t)} + \frac{E_1 - E_{is}}{k_1'} + pH_1 \quad (2.5.10)$$

Dans les équations (2.5.7) et (2.5.10)  $\alpha$  est le coefficient de température de la pente,  $\Delta t$  est la différence entre la température de mesure et celle de calibrage.

Après un calibrage avec 3 solutions standard, le pH est donné opérationnellement par l'équation (1.4.25) qui en prenant en compte la dépendance de la pente à la température devient

$$pH(X) = \frac{E^{0'} - E(X)}{k_2'(1 + \alpha\Delta t)} \quad (2.5.11)$$

Dans cette équation  $E^{0'}$  et  $k_2'$  sont obtenus via la fonction de calibrage E vs  $pH_S$  comme le montre la figure (2.8).

L'incertitude sur les valeurs de pH mesurées après un calibrage avec 2 ou 3 solutions standard est calculée après avoir identifié les sources d'incertitude à ces valeurs de pH [64].

Il existe des sources dites explicites d'incertitude telles que :

- la précision limitée des  $pH_S$  des solutions standard ou tampon utilisées pour le calibrage.
- la dépendance à la température de ces solutions standard ou tampons

Ce qui donne

$$U(pH_S) = \sqrt{U(pH_S, \text{précis.})^2 + U(pH_S, \text{temp.})^2} \quad (2.5.12)$$

- la reproductibilité des mesures de potentiel, le potentiel drift et le potentiel de jonction. Ils s'expriment par :

$$U(E_S) = \sqrt{U(E_S, \text{reprod.})^2 + U(E_S, \text{JP.})^2} \quad (2.5.13)$$

et

$$U(E_X) = \sqrt{U(E_X, \text{reprod.})^2 + U(E_X, \text{drift})^2} \quad (2.5.14)$$

Il convient de souligner que pour les mesures effectuées après calibrage avec 2 solutions standard de force ionique adaptée, le potentiel de jonction résiduel est négligé et l'équation (2.5.13) devient

$$U(E_S) = \sqrt{U(E_S, \text{reprod.})^2} \quad (2.5.15)$$

Il existe aussi les sources dites implicites d'incertitudes :

- La reproductibilité des mesures de pH
- Le pH drift
- La limite de lecture du pH mètre utilisé dans l'échelle pH

Ces sources d'incertitude sont prises en compte sous forme d'un terme additionnel  $\delta pH_{xm}$  qui n'influence pas la valeur de  $pH_{ob}$  mais dont l'incertitude peut avoir une influence sur l'incertitude standard.

Dès lors  $\delta pH_{xm} = 0$  et

$$u(\delta pH_{xm}) = \sqrt{u(\delta pH_{xm}, \text{reprod.})^2 + u(\delta pH_{xm}, \text{lect.})^2 + u(\delta pH_{xm}, \text{drift})^2} \quad (2.5.16)$$

Avec le terme additionnel  $\delta pH_{xm}$  les équations (2.5.10-2.5.11) deviennent respectivement pour le pH mesuré après la procédure de calibrage avec 2 et 3 solutions standard.

$$pH_X = \frac{E_{is} - E_X}{k_1'(1 + \alpha\Delta t)} + \frac{E_1 - E_{is}}{k_1'} + pH_1 + \delta pH_{xm} \quad (2.5.17)$$

et

$$pH(X) = \frac{E^{0'}_{CGE} - E(X)}{k_2'(1 + \alpha\Delta t)} + \delta pH_{xm} \quad (2.5.18)$$

L'application des équations (2.5.12-2.5.16) suppose une connaissance préalable de tous les paramètres de ces équations. Avec le HCl 0.1 mole.L<sup>-1</sup> et KHphthalate 0.05 mole.L<sup>-1</sup> comme solutions standard  $S_1$  et  $S_2$  respectivement

$U(pH_{S_1}, \text{précis.}) = 0.001$  et  $U(pH_{S_2}, \text{précis.}) = 0.02$  selon les spécifications données par le manufacturier sur les emballages.

$U(pH_{S_1}, \text{temp}) = 0.0003$  et  $U(pH_{S_2}, \text{temp}) = 0.0012$  selon Bates [35]. Ce qui donne

$$U(pH_{S_1}) = \sqrt{0.001^2 + \frac{0.0003^2}{3}} = 0.001015 \text{ et } U(pH_{S_2}) = \sqrt{\frac{0.02^2}{3} + \frac{0.0012^2}{3}} = 0.011568$$

Une reproductibilité des mesures de potentiel meilleur que 0.1 mV a été observée et dès lors un maximum de  $U(E_S, \text{reprod.}) = U(E_X, \text{reprod.}) = 0.1 \text{ mV}$  semble raisonnable. Selon les auteurs [51,66-67] une estimation du potentiel de jonction



résiduelle est faite pour les solutions standards utilisées:

$$U(E_{S_1}, JP.) = U(E_{S_2}, JP.) = 1.5 \text{ mV}.$$

En ce qui concerne le terme additionnel, l'incertitude due à la reproductibilité des mesures de pH est fixée en fonction de celle des mesures de potentiel (0.1mV soit environ 0.007pH et un maximum de  $u(\delta pH_{xm}, \text{reprod.}) = 0.01$  est fixé. L'erreur due à la limite de lecture du pH mètre est obtenue dans la plupart des cas en divisant par 2 le dernier chiffre lu du pH mètre [64] et ceci donne  $u(\delta pH_{xm}, \text{lect.}) = 0.005$  pour les pH<sub>ob2</sub>  $u(\delta pH_{xm}, \text{lect.}) = 0.0005$  pour les pH<sub>ob3</sub>. Le potentiel drift de l'électrode utilisé a été déterminée dans le paragraphe 2.4.1.2 et n'est pris en compte que dans l'incertitude du terme additionnel  $u(\delta pH_{xm}, \text{drift}) = 0.004$ . A l'aide de l'équation (2.5.16)  $u(\delta pH_{xm}) = 0.008$  pour les pH<sub>ob2</sub> et  $u(\delta pH_{xm}) = 0.007$  pour les pH<sub>ob3</sub>.

Les spécifications techniques des électrodes utilisées  $E_{is} = (0 \pm 15) \text{ mV}$  et

$$U(E_{is}) = \sqrt{\frac{15^2}{3}} = 8.660.$$

Selon H.Galster [1] une étude qui a impliqué plusieurs sortes d'électrodes permet de conclure que  $u(\alpha) = 0.00053 / ^\circ K$ . L'incertitude liée à la différence des températures est calculée en tenant en compte le fait que les calibrages et les mesures ont été effectuées à  $(25 \pm 0.2) ^\circ C$  et donc  $\Delta t = 0 ^\circ C$  avec  $(0.2 \times 2) ^\circ C$  comme maximum de différence de température possible entre la température de calibrage et la température de mesure

$$u(\Delta t) = \sqrt{\frac{0.4^2}{3} + \frac{0.4^2}{3}} = 0.327 ^\circ C.$$

En utilisant les équations (2.5.2 et 2.5.17-2.5.18) les incertitudes  $U(\text{pH}_{ob2})$ ,  $U(\text{pH}_{ob2(l)})$  et  $U(\text{pH}_{ob3})$  peuvent être calculés. Les exemples de calcul sont donnés dans les tableaux (2.47-2.56) pour quelques solutions binaires de (HCl, KCl) à toutes les forces ioniques.

Calcul des incertitudes  $U$  ( $pH_{ob2}$ ).

*Tableau 2.47 Calcul d'incertitude  $U$  ( $pH_{ob2}$ ) pour une solution (HCl, KCl) à  $I=3$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.01841 mole.kg $^{-1}$ .*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$pH_1$	1.10	0.001	0.0001	0.851	0.0009
$pH_2$	4.00	0.012	0.001	0.149	0.0017
$E_1$ (mV)	342.1	1.501	0.15	0.14	0.0216
$E_2$ (mV)	171.1	1.501	0.15	0.003	0.0038
$E_X$ (mV)	316.6	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.008	8E-04	1.000	0.0076
$E_{is}$ (mV)	0	8.660	0,866	0.000	0.0000
$\alpha$ (°K $^{-1}$ )	0.00335	0.001	5E-05	0.000	0.0000
$\Delta t$ (°C)	0	0.327	0,033	0.001	0.0005

L'incertitude combinée est  $U_c(pH_{ob2}) = 0.023$  et pour un facteur  $k=2$   **$U(pH_{ob2}) = 0.047$**

Tableau 2.48 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ob2})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=2$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.010672 mole.kg $^{-1}$ .

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
pH <sub>1</sub>	1.10	0.001	0.0001	0.726	0.0007
pH <sub>2</sub>	4.00	0.012	0.001	0.274	0.0032
E <sub>1</sub> (mV)	342.1	1.501	0.15	0.012	0.0185
E <sub>2</sub> (mV)	171.1	1.501	0.15	0.005	0.0070
E <sub>X</sub> (mV)	295.3	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.008	8E-04	0.000	0.0076
E <sub>is</sub> (mV)	0	8.660	0,866	1.000	0.0000
$\alpha$ (°K $^{-1}$ )	0.00335	0.001	5E-05	0.000	0.0000
$\Delta t$ (°C)	0	0.327	0,033	-0.003	-0.0009

L'incertitude combinée est  $U_c(pH_{ob2}) = 0.021$  et pour un facteur  $k=2$   **$U(pH_{ob2}) = 0.043$**

Tableau 2.49 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ob2})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=1$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.002069 mole.kg $^{-1}$ .

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
pH <sub>1</sub>	1.10	0.001	0.0001	0.444	0.0004
pH <sub>2</sub>	4.00	0.012	0.001	0.556	0.0064
E <sub>1</sub> (mV)	342.1	1.501	0.15	0.008	0.0113
E <sub>2</sub> (mV)	171.1	1.501	0.15	0.009	0.0142
E <sub>X</sub> (mV)	247.0	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.008	8E-04	1.000	0.0076
E <sub>is</sub> (mV)	0	8.660	0.866	0.000	0.0000
$\alpha$ (°K $^{-1}$ )	0.00335	0.001	5E-05	0.000	0.0000
$\Delta t$ (°C)	0	0.327	0.033	-0.005	-0.0018

L'incertitude combinée est alors  $U_c(\text{pH}_{\text{ob2}}) = 0.021$  et pour un facteur  $k=2$

$$U(\text{pH}_{\text{ob2}}) = \mathbf{0.041}$$

*Tableau 2.50 Calcul d'incertitude  $U(\text{pH}_{\text{ob2}})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=0.5$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl  $=0.001212$  mole. $kg^{-1}$ .*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
pH <sub>1</sub>	1.10	0.001	0.0001	0.348	0.0003
pH <sub>2</sub>	4.00	0.012	0.001	0.652	0.0075
E <sub>1</sub> (mV)	342.1	1.501	0.15	0.006	0.0089
E <sub>2</sub> (mV)	171.1	1.501	0.15	0.011	0.0166
E <sub>X</sub> (mV)	230.6	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta \text{pH}_{xm}$	0	0.008	8E-04	1.000	0.0076
E <sub>is</sub> (mV)	0	8.660	0.866	0.000	0.0000
$\alpha$ ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	0.00335	0.001	5E-05	0.000	0.0000
$\Delta t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	0	0.327	0.033	-0.006	-0.0021

L'incertitude combinée est  $U_c(\text{pH}_{\text{ob2}}) = 0.021$  et pour un facteur  $k=2$   $U(\text{pH}_{\text{ob2}}) = \mathbf{0.043}$

Tableau 2.51 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ob2})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=0.1$  moles.L<sup>-1</sup> avec la concentration de HCl = 0.000201 mole.kg<sup>-1</sup>.

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
pH <sub>1</sub>	1.10	0.001	0.0001	0.081	0.0001
pH <sub>2</sub>	4.00	0.012	0.001	0.919	0.0106
E <sub>1</sub> (mV)	342.1	1.501	0.15	0.001	0.0021
E <sub>2</sub> (mV)	171.1	1.501	0.15	0.016	0.0234
E <sub>X</sub> (mV)	184.9	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.008	8E-04	1.000	0.0076
E <sub>is</sub> (mV)	0	8.660	0.866	0.000	0.0000
$\alpha$ (°K <sup>-1</sup> )	0.00335	0.001	5E-05	0.000	0.0000
$\Delta t$ (°C)	0	0.327	0.033	-0.009	-0.0029

L'incertitude combinée est  $U_c(pH_{ob2}) = 0.027$  et pour un facteur  $k=2$   **$U(pH_{ob2}) = 0.054$**

Calcul des incertitudes  $U(pH_{ob2(l)})$ .

Tableau 2.52 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ob2(l)})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=3$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.01841 mole.kg $^{-1}$ .

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
pH <sub>1</sub>	0.76	0.001	0.0001	0.715	0.0007
pH <sub>2</sub>	3.55	0.010	0.001	0.285	0.0029
E <sub>1</sub> (mV)	363.4	0.058	0.006	0.012	0.0007
E <sub>2</sub> (mV)	199.2	0.058	0.006	0.005	0.0003
E <sub>X</sub> (mV)	316.6	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.007	7E-04	1.000	0.0070
E <sub>is</sub> (mV)	0	8.660	0.866	0.000	0.0000
$\alpha$ (°K $^{-1}$ )	0.0034	0.001	5E-05	0.000	0.0000
$\Delta t$ (°C)	0	0.327	0.033	0.018	0.0059

L'incertitude combinée est  $U_c(pH_{ob2}) = 0.010$  et pour un facteur  $k=2$   **$U(pH_{ob2}) = 0.019$**

Tableau 2.53 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ob2(l)})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=2$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.010672 mole.kg $^{-1}$ .

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
pH <sub>1</sub>	0.91	0.001	0.0001	0.620	0.0006
pH <sub>2</sub>	3.57	0.010	0.001	0.380	0.0038
E <sub>1</sub> (mV)	355.1	0.058	0.006	0.010	0.0006
E <sub>2</sub> (mV)	197.7	0.058	0.006	0.006	0.0004
E <sub>X</sub> (mV)	295.3	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.008	8E-04	1.000	0.0076
E <sub>is</sub> (mV)	0	8.660	0.866	0.000	0.0000
$\alpha$ (°K $^{-1}$ )	0.0034	0.001	5E-05	0.000	0.0000
$\Delta t$ (°C)	0	0.327	0.033	0.017	0.0055

L'incertitude combinée est  $U_c(pH_{ob2}) = 0.010$  et pour un facteur  $k=2$   **$U(pH_{ob2}) = 0.020$**

Calcul des incertitudes  $U(pH_{ob3})$ .

Tableau 2.54 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ob3})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=3$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.01841 mole.kg $^{-1}$ .

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$E_X$ (mV)	316.6	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.007	0.000703	0.000	0.0000
$k'_2$ (mV)	58.80	0.080	0.008	-0.026	-0.0021
$E^{\circ'}$ (mV)	406.17	0.21	0.021	0.017	0.0036
$\alpha$ ( $^{\circ}K^{-1}$ )	0.0034	0.001	0.000053	0.000	0.0000
$\Delta t$ ( $^{\circ}C$ )	0	0.327	0.03266	0.005	0.0017

L'incertitude combinée est  $U_c(pH_{ob3}) = 0.004$  et pour un facteur  $k=2$   **$U(pH_{ob3}) = 0.008$**

Tableau 2.55 Calcul d'incertitude  $U(pH_{ob3})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=1$  moles. $L^{-1}$  avec la concentration de HCl = 0.002069 mole.kg $^{-1}$ .

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$E_X$ (mV)	247.0	0.000	0	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.007	0.000703	0.000	0.0000
$k'_2$ (mV)	58.80	0.080	0.008	-0.046	-0.0037
$E^{\circ'}$ (mV)	406.17	0.21	0.021	0.017	0.0036
$\alpha$ ( $^{\circ}K^{-1}$ )	0.0034	0.001	0.000053	0.000	0.0000
$\Delta t$ ( $^{\circ}C$ )	0	0.327	0.03266	0.009	0.0030

L'incertitude combinée est  $U_c(pH_{ob3}) = 0.006$  et pour un facteur  $k=2$   **$U(pH_{ob3}) = 0.012$**

Tableau 2.56 *Calcul d'incertitude  $U(pH_{ob3})$  pour une solution (HCl, KCl) à  $I=0.1$  moles.L<sup>-1</sup> avec la concentration de HCl = 0.000201 mole.kg<sup>-1</sup>*

Quantité	Valeur (Xi)	Incert.stand. U (Xi)	$\Delta X_i$	$\partial y / \partial X_i$	$\partial y / \partial X_i \cdot U(X_i)$
$E_X$ (mV)	184.7	0.000	0.0000	0.000	0.0000
$\delta pH_{xm}$	0	0.000	0.0000	0.000	0.0000
$k'_2$ (mV)	58.80	-0.064	-0.0051	-0.064	-0.0051
$E^{\circ}$ (mV)	406.17	0.017	0.0036	0.017	0.0036
$\alpha$ (°K <sup>-1</sup> )	0.0034	0.000	0.0000	0.000	0.0000
$\Delta t$ (°C)	0	0.013	0.0041	0.013	0.0041

L'incertitude combinée est  $U_c(pH_{ob3}) = 0.007$  et pour un facteur  $k=2$   **$U(pH_{ob3}) = 0.014$**

Il apparaît au vu des tableaux (2.47-2.56) que pour une intervalle de confiance de 95% c'est-à-dire un “coverage factor”  $k=2$  :

- les incertitudes liées aux valeurs observées de pH après calibrage avec 2 solutions standards sont  $0.040 < U(pH_{ob2}) < 0.055$ ,  $U(pH_{ob3}) < 0.015$  et  $U(pH_{ob2(l)}) = 0.019$  pour  $I=3$  moles.L<sup>-1</sup> et 0.020 pour  $I=2$  moles.L<sup>-1</sup>

D'après les tableaux (2.41-2.46) pour un “coverage factor”  $k=2$  :

- l'incertitude liée aux valeurs de pH déduits via l'équation de Nernst et les potentiels mesurés sont  $0.010 < U(pH_{ex}) < 0.017$
- l'incertitude liée aux valeurs de pH déduits selon la théorie de Robinson et Bates sont  $U(pH_{RB}) = 0.001$ .

Les calculs ont été faits pour quelques solutions de (HCl, KCl) à différentes forces ioniques allant de la plus grande  $I=3$  moles.L<sup>-1</sup> à la plus petite 0.1 mole.L<sup>-1</sup>, avec différentes concentrations de HCl. Le même ordre de grandeur d'incertitude peut être estimée pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) étant donné que les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions de calibrage de pH avec les mêmes solutions standard.



## 2.6. Déduction des coefficients d'activité du proton des mesures de pH

A partir de la définition “notional” de pH [36] (équation (1.4.2)) l'on peut calculer le coefficient d'activité des protons  $\gamma_{H^+(T1)}$  pour les solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) et  $\gamma_{H^+(T2)}$  pour les solutions (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) en se basant sur les valeurs pH<sub>T</sub> de ces solutions :

$$\gamma_{H^+(T)} = \frac{10^{-pH_{(T)}}}{m_{H^+}} \quad (2.6.1)$$

Les coefficients d'activité ainsi calculés sont donnés en graphiques en fonction des proportions de concentration (x) de HCl et de HNO<sub>3</sub> dans les mélanges binaires (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) respectivement et aux forces ioniques I = 2.5 ; 2 ; 1 ; 0.5 et 0.1 moles.L<sup>-1</sup>. Les graphiques montrent aussi à titre de comparaison les coefficients d'activité des protons  $\gamma_{H^+(RB)}$  dans les solutions de (HCl, KCl) de mêmes forces ioniques et de mêmes concentrations de HCl ou de HNO<sub>3</sub>.

### 2.6.1 Coefficients d'activité des protons pour les solutions binaires (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>)

Figure 2.9 Les coefficients d'activité des protons pour les solutions binaires de (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) à I= 2.5 moles.L<sup>-1</sup>.

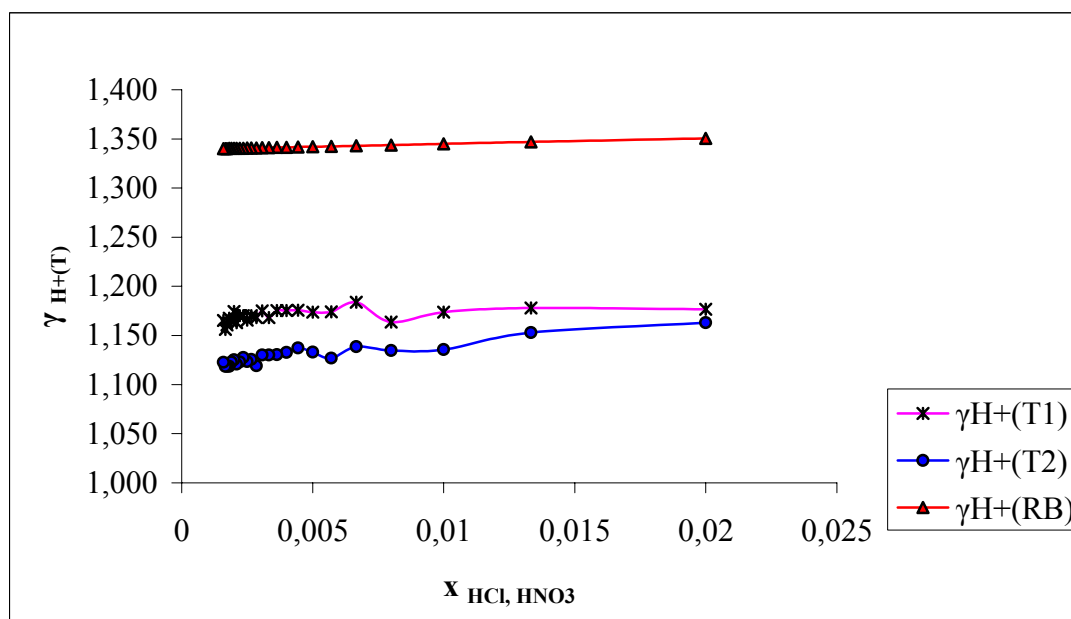


Figure 2.10 Les coefficients d'activité des protons pour les solutions binaires de  $(\text{HCl}, \text{KNO}_3)$  et  $(\text{HNO}_3, \text{KNO}_3)$  à  $I = 2 \text{ moles.L}^{-1}$ .

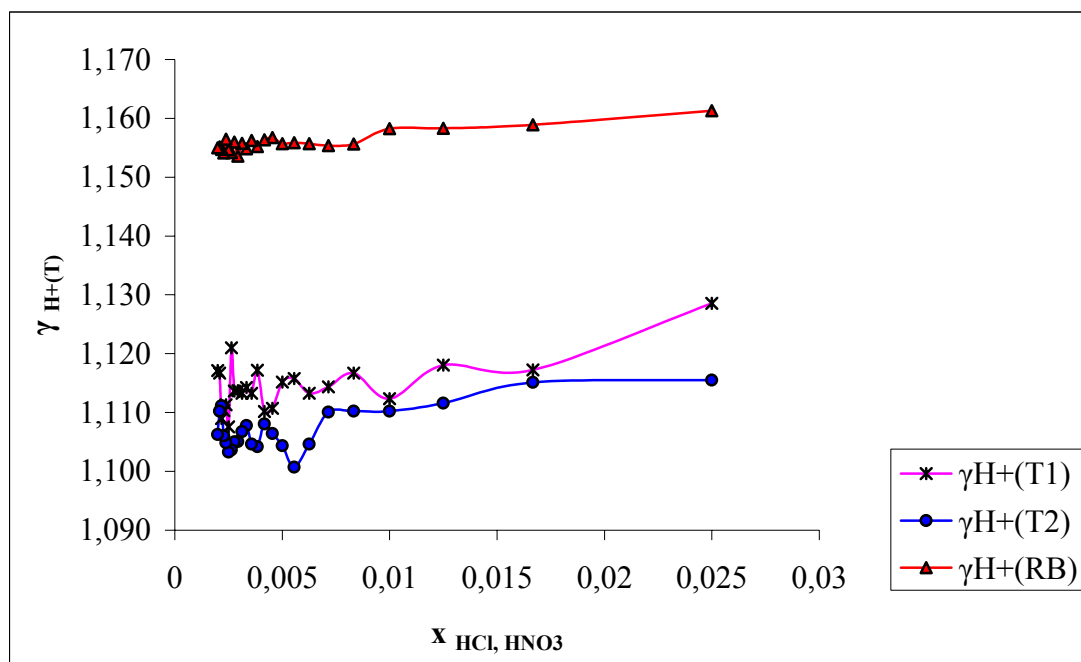


Figure 2.11 Les coefficients d'activité des protons pour les solutions binaires de  $(\text{HCl}, \text{KNO}_3)$  et  $(\text{HNO}_3, \text{KNO}_3)$  à  $I = 1 \text{ mole.L}^{-1}$ .

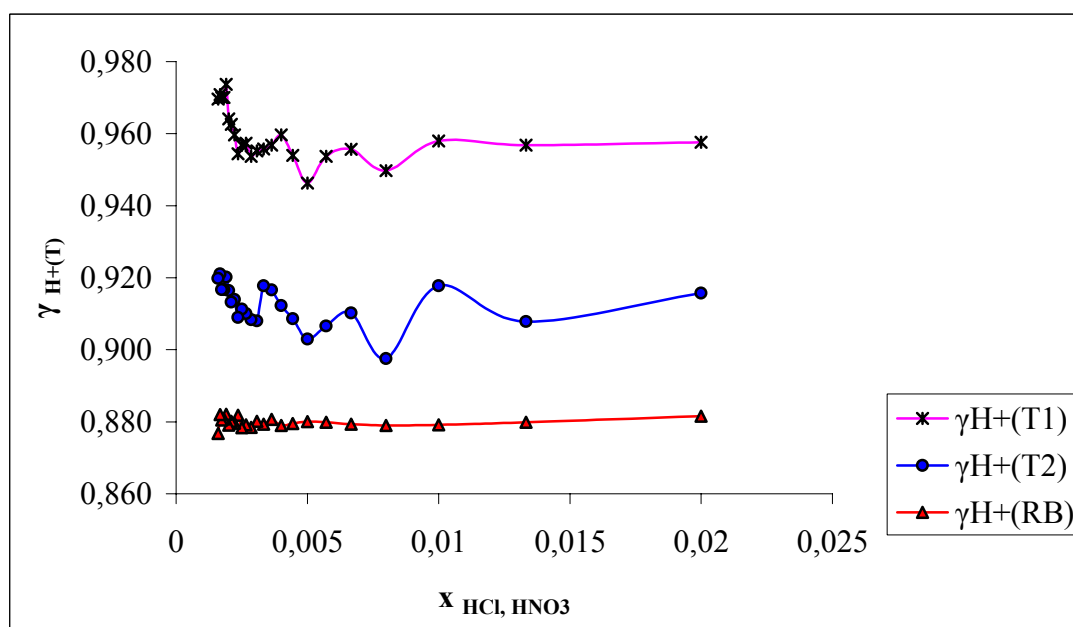


Figure 2.12 Les coefficients d'activité des protons pour les solutions binaires de (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) à  $I = 0.5 \text{ mole.L}^{-1}$

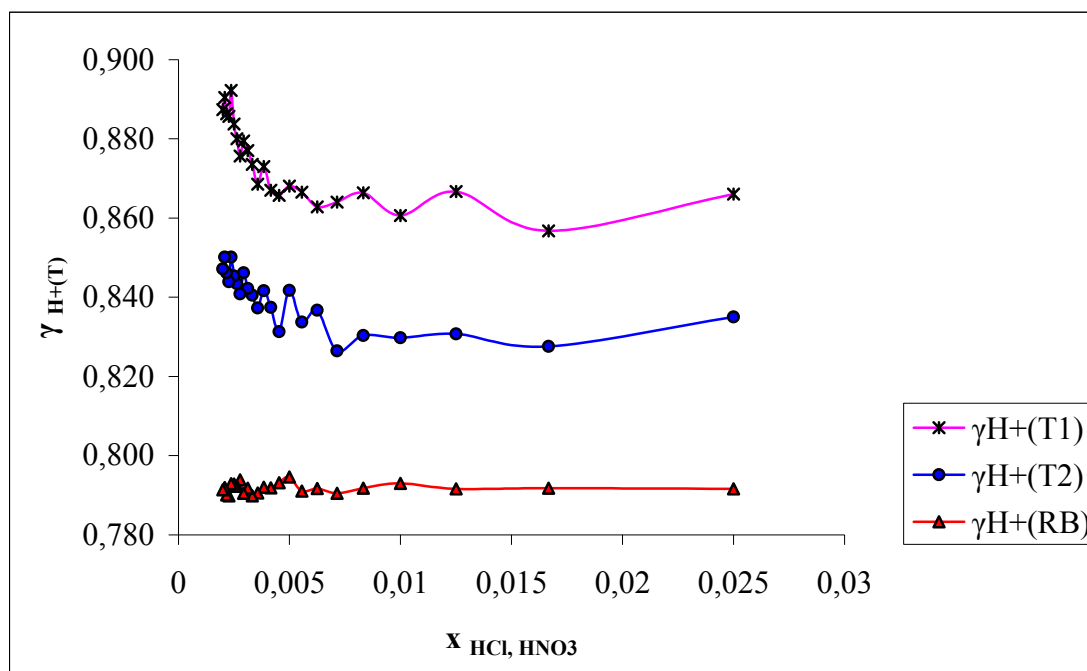
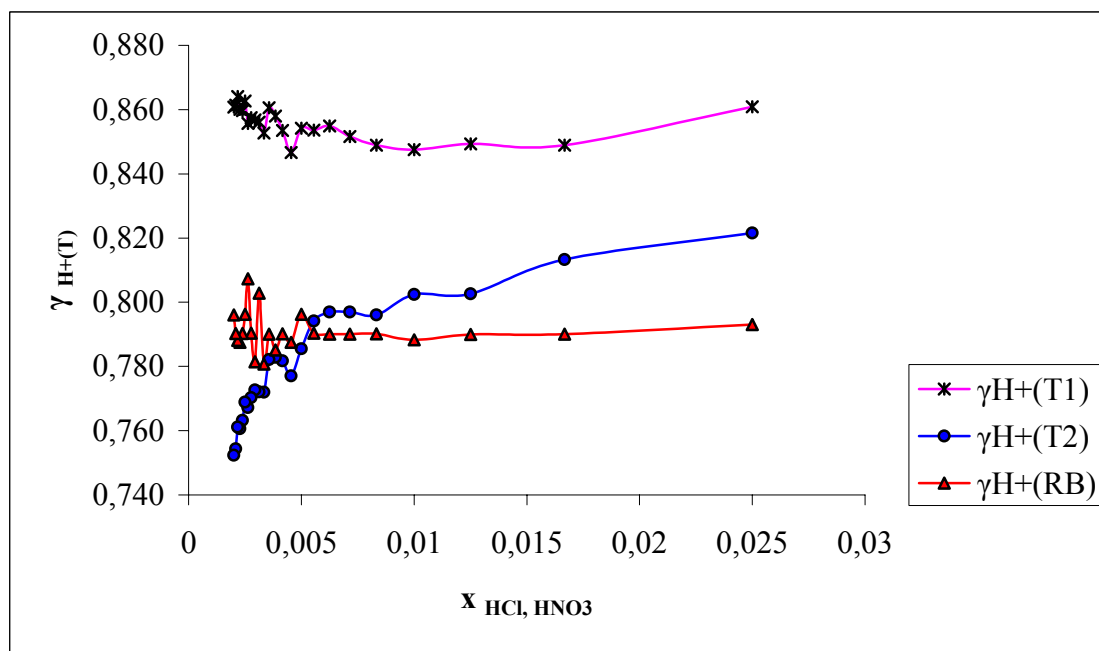


Figure 2.13 Les coefficients d'activité des protons pour les solutions binaires de (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) à  $I = 0.1 \text{ mole.L}^{-1}$



### 2.6.2 Discussion

Les figures (2.9-2.13) montrent les coefficients d'activité du proton  $\gamma_{H^+(T1)}$  et  $\gamma_{H^+(T2)}$  déduits des valeurs de  $pH_T$  pour les solutions binaires (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) respectivement. Ils sont exprimés graphiquement en fonction de la fraction molale des acides HCl et HNO<sub>3</sub> et comparés aux coefficients d'activité  $\gamma_{H^+(RB)}$  calculés à l'aide de la théorie de Robinson et Bates pour les solutions (HCl, KCl).

A l'aide des équations (2.5.2 – 2.5.4), (2.3.7) et (2.6.1), les incertitudes sur les coefficients d'activité ont été calculées et pour un degré de confiance de 95%, il a été trouvé que  $0.04 \leq U(\gamma_{H^+(T1, T2)}) \leq 0.06$  et  $U(\gamma_{H^+(RB)}) \leq 0.006$ .

Ces incertitudes diminuent avec la force ionique. Elles montrent que les coefficients d'activité  $\gamma_{H^+(T1)}$  et  $\gamma_{H^+(T2)}$  ne sont pas significativement différents pour les forces ioniques  $I=2.5$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ . Leur différence est cependant légèrement significative pour les forces ioniques  $I \leq 1 \text{ moles.L}^{-1}$ .

Néanmoins, il apparaît que les coefficients d'activité  $\gamma_{H^+(T1)} > \gamma_{H^+(T2)}$  pour toutes les forces ioniques et  $\gamma_{H^+(RB)} > \gamma_{H^+(T1)} ; \gamma_{H^+(T2)}$  pour  $I = 2.5 ; 2 \text{ moles.L}^{-1}$  et  $\gamma_{H^+(RB)} < \gamma_{H^+(T1)} ; \gamma_{H^+(T2)}$  pour  $I \leq 1 \text{ mole.L}^{-1}$ .

L'origine de ces inégalités pourrait être cherchée au niveau des interactions éventuelles entre les ions d'électrolyte eux même ou avec les molécules du solvant. En effet les ions peuvent interagir en s'associant pour former des ions paires [2], comme cela a déjà été abordé dans le paragraphe (1.2.1), les ions agissent avec les molécules du solvant par le phénomène d'hydratation.

Selon les observations de R.H. Stokes et R.A. Robinson [6] et R.G. Bates, B.R. Staples et R.A. Robinson [8] il est fort probable que  $h_{HNO_3} > h_{KNO_3}$ ,  $h_{HNO_3} > h_{HCl}$  et  $h_{KNO_3} > h_{KCl}$ .

L'hydratation d'une molécule d'électrolyte en solution diminue la constante diélectrique de la solution et accroît son écart à l'idéalité. D'après Bjerrum dans [2] les anions polyatomiques formeraient facilement les ioniques paires. Les ions nitrates ont

une structure plane qui pourrait favoriser l'association et ainsi donc les électrolytes  $\text{HNO}_3$  et  $\text{KNO}_3$  seraient beaucoup plus disposés à l'association. Le  $\text{KNO}_3$  serait plus associé que le  $\text{HNO}_3$  puisque l'association est d'autant plus grande que le cation est moins hydraté.

Pour les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ) et ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) l'inégalité  $h_{\text{HNO}_3} > h_{\text{HCl}}$  devrait impliquer  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T1})} < \gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$  mais la probable association de  $\text{HNO}_3$  aux forces ioniques  $I=2.5$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$  diminuerait sa proportion dans le mélange et le coefficient d'activité  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$  de façon à conduire à l'inégalité  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T1})} > \gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$ . Pour  $I \leq 1 \text{ moles.L}^{-1}$  les phénomènes d'association diminueraient et seule l'hydratation serait en jeu. Pour cette région de force ionique l'inégalité  $h_{\text{HNO}_3} > h_{\text{HCl}}$  implique  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T1})} > \gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$ .

L'inégalité  $h_{\text{KNO}_3} > h_{\text{KCl}}$  prévoit  $\gamma_{\text{H}^+(\text{RB})} < \gamma_{\text{H}^+(\text{T1})}$  pour les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) et ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ) à  $I > 1 \text{ mole.L}^{-1}$ . L'association de  $\text{KNO}_3$  renverserait cet inégalité pour mener à  $\gamma_{\text{H}^+(\text{RB})} > \gamma_{\text{H}^+(\text{T1})}$ . La possible persistance de l'association de  $\text{KNO}_3$  même à  $I < 1 \text{ mole.L}^{-1}$  pourrait expliquer que  $\gamma_{\text{H}^+(\text{RB})} < \gamma_{\text{H}^+(\text{T1})}$ . Un raisonnement analogue expliquerait les inégalités observées pour les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) et ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) pour les quelles  $\gamma_{\text{H}^+(\text{RB})} > \gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$  pour  $I > 1 \text{ mole.L}^{-1}$  et  $\gamma_{\text{H}^+(\text{RB})} < \gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$  pour  $I < 1 \text{ mole.L}^{-1}$ .

## 2.7 Conclusion

Les mesures et les calculs ont montré que toutes les différences  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$  et  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  sont dans la limite des incertitudes calculées  $U(\text{pH}_{\text{ob2}})$  et  $U(\text{pH}_{\text{ob3}})$  et que donc les différences  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$  et  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  ne sont pas significatives. Les pH mesurés tant après calibrage avec 2 solutions standard qu'avec 3 solutions standard sont fiables comparés aux valeurs de pH théoriques  $\text{pH}_{\text{RB}}$  et  $\text{pH}_{\text{T}}$  calculés directement ou indirectement via la théorie d'hydratation des ions de Robinson et Bates.

Pour les mesures de  $\text{pH}_{\text{ob2 (I)}}$  effectuées après calibrage avec 2 solutions standard dont la force ionique est adaptée à celle des solutions inconnues ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) à  $I=3$  et  $2 \text{ moles.L}^{-1}$ , les valeurs  $\text{dpH}_{\text{ob2 (I)}}$  sont aussi dans la limite des incertitudes calculées

$U(pH_{ob2(l)})$ . Néanmoins pour les mêmes solutions de (HCl, KCl) les incertitudes calculées sont dans l'ordre  $U(pH_{ob3}) < U(pH_{ob2(l)}) < U(pH_{ob2})$  et la fiabilité des mesures de pH est dans l'ordre  $pH_{ob3} > pH_{ob2(l)} > pH_{ob2}$ .

Plusieurs valeurs  $dpH_{ex}$ , sont toujours au-delà des incertitudes calculées et sont donc significatives. Comme cela a été expliqué dans le paragraphe 2.4.4.3, l'estimation du potentiel de jonction par l'équation de Henderson pour calculer le pH à partir des potentiels mesurés ne donne pas des résultats fiables surtout lorsque la différence de force ionique entre la solution de référence et la solution inconnue devient de plus en plus grande.

Il a été possible de déterminer les coefficients d'activité des protons pour les solutions binaires (HCl,  $KNO_3$ ) et ( $HNO_3$ ,  $KNO_3$ ) à partir des potentiels mesurés et en utilisant l'équation de Nernst, celle de Henderson et la théorie d'hydratation des ions appliquée sur les solutions (HCl, KCl).

### ***III. Résumé et conclusions générales***

L'objet du travail était de contrôler l'utilisabilité de l'échelle opérationnelle habituelle de pH constituée des solutions standard de force ionique  $I \leq 0.1 \text{ mole.L}^{-1}$  pour mesurer les pH des solutions aqueuses de haute force ionique et de grande acidité ( $pH \leq 3.8$ ). Ce travail a été réalisé à l'aide de l'électrode de verre de pH combinée dans les conditions d'un laboratoire ordinaire de mesures routinières.

Pour atteindre cet objectif, une étude potentiométrique a été réalisée pour les solutions aqueuses binaires (HCl, KCl), (HCl,  $KNO_3$ ) et ( $HNO_3$ ,  $KNO_3$ ) à force ionique constante. Les solutions de grande force ionique  $0.1 \leq I \leq 3 \text{ mole.L}^{-1}$  et dont la concentration de HCl ou de  $HNO_3$  ne dépasse pas 2.5% de la force ionique totale ont été préparées. Le pH de ces solutions a été mesuré sur base de l'échelle opérationnelle habituelle à force ionique  $I \leq 0.1 \text{ mole.L}^{-1}$  après un calibrage avec 2 ou 3 solutions

standard ( $\text{pH}_{\text{ob2}}$  et  $\text{pH}_{\text{ob3}}$ ). Les mesures de potentiel ont été effectuées et à partir des équations de Nernst et de Henderson des valeurs de pH en ont été calculés ( $\text{pH}_{\text{ex}}$ ).

La théorie d'hydratation des ions développée par Robinson et Stokes a été adaptée par Robinson et Bates sur les solutions binaires d'électrolytes non associés avec un anion non hydraté en commun. Cette théorie a été mise à contribution pour déduire théoriquement des valeurs de pH ( $\text{pH}_{\text{RB}}$ ) pour les solutions (HCl, KCl). Cependant suite à un manque de paramètres théoriques, l'application de cette théorie n'est pas possible pour les solutions (HCl,  $\text{KNO}_3$ ) et ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ). Des valeurs de pH mi – théoriques, mi-expérimentaux ( $\text{pH}_{\text{T1}}$  et  $\text{pH}_{\text{T2}}$ ) ont été calculés pour les solutions (HCl,  $\text{KNO}_3$ ) et ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ). En se basant sur le fait que les rayons ioniques hydratés sont les mêmes pour les anions chlorure et nitrate ( $a_{\text{Cl}^-}^0 = a_{\text{NO}_3^-}^0 = 300 \text{ pm}$ ) et que les valeurs de leur conductivité limite équivalente sont très proches ( $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76.35 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mole}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{NO}_3^-}^0 = 71.46 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mole}^{-1}$ ), il a été possible de calculer le potentiel de jonction dit “effectif” entre les solutions inconnues de (HCl,  $\text{KNO}_3$ ), ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) et la solution de référence (KCl 3 mole. $\text{L}^{-1}$ ). Les comparaisons ( $\text{dpH}_{\text{ob2}}$ ,  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$ ,  $\text{dpH}_{\text{ex}}$ ) sont faites entre les valeurs  $\text{pH}_{\text{ob2}}$ ,  $\text{pH}_{\text{ob3}}$ ,  $\text{pH}_{\text{ex}}$  et les valeurs  $\text{pH}_{\text{RB}}$ ,  $\text{pH}_{\text{T1}}$  et  $\text{pH}_{\text{T2}}$ .

Les différences  $\text{dpH}_{\text{ob}}$  représentent le potentiel de jonction résiduel (équation (2.4.3)) dû au fait que le potentiel de jonction entre la solution de référence KCl 3 mole. $\text{L}^{-1}$  et les solutions standard d'une part ( $E_{\text{js}}$ ) et les solutions inconnues d'autre part ( $E_{\text{jx}}$ ) sont différents.

La différence entre  $E_{\text{jx}}$  et  $E_{\text{js}}$  a pour origine la différence tant quantitative (forces ioniques différentes) que qualitative (la composition chimique différente) entre les solutions inconnues et les solutions standard. Ceci a été vérifié expérimentalement pour les solutions de (HCl, KCl), à force ionique 3 et 2 moles. $\text{L}^{-1}$  pour les quelles  $0.03 \text{ pH} \leq \text{dpH}_{\text{ob2}} \leq 0.04 \text{ pH}$ . Les solutions standard de force ioniques adaptées à 2 et 3 mole. $\text{L}^{-1}$  par le KCl ont été préparées et utilisées pour calibrer le système pHmètre – CGE. Les mesures de pH pour ces solutions ont été ensuite effectuées et les valeurs de  $\text{dpH}_{\text{ob2 (I)}} \leq 0.01 \text{ pH}$  ont été obtenues confirmant ainsi que le potentiel de jonction résiduel a bien pour origine le fait que  $E_{\text{js}} \neq E_{\text{jx}}$  et que l'adaptation qualitative et quantitative des solutions standard habituelles contribue à diminuer si non éliminer le potentiel de jonction résiduel.

Pour mieux comprendre la signification effective des valeurs  $\text{dpH}_{\text{ob}}$  représentant le potentiel de jonction résiduel, il est nécessaire d'estimer assez rigoureusement l'incertitude sur les mesures de pH effectuées. Pour toutes les solutions, les différences  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$ ,  $\text{dpH}_{\text{ob2 (I)}}$ ,  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  obtenues se trouvent dans la limite des incertitudes estimées  $U(\text{pH}_{\text{ob2}})$ ,  $U(\text{pH}_{\text{ob2 (I)}})$ ,  $U(\text{pH}_{\text{ob3}})$ . Cette observation permet de conclure que les mesures de pH effectuées opérationnellement ( $\text{pH}_{\text{ob2}}$ ,  $\text{pH}_{\text{ob2 (I)}}$ ,  $\text{pH}_{\text{ob3}}$ ) peuvent être jugées fiables et donc correspondent à l'activité des protons en solution dans les limites fixées par les incertitudes calculées. Comme dans le cas des mesures effectuées pour une même solution les incertitudes calculées sont dans l'ordre  $U(\text{pH}_{\text{ob3}}) < U(\text{pH}_{\text{ob2 (I)}}) < U(\text{pH}_{\text{ob2}})$ , la fiabilité des mesures est dans l'ordre inverse soit :  $\text{pH}_{\text{ob3}} > \text{pH}_{\text{ob2 (I)}} > \text{pH}_{\text{ob2}}$ .

Toutes les différences  $\text{dpH}_{\text{ex}}$  ne sont pas dans la limite imposée par les incertitudes calculées  $U(\text{pH}_{\text{ex}})$ . En effet l'estimation du potentiel de jonction par l'équation intégrée de Henderson combinée à l'utilisation de l'équation de Nernst pour calculer le pH ( $\text{pH}_{\text{ex}}$ ) à partir des mesures de potentiel ne donne pas de résultats fiables pour les solutions de grande concentration d'acide ou de faible force ionique pour les quelles le potentiel de jonction augmente.

Pour les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ) et ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) des valeurs de pH respectivement  $\text{pH}_{\text{T1}}$  et  $\text{pH}_{\text{T2}}$  servant de référence ont été déterminés à partir des mesures de potentiel, des équations de Nernst et de Henderson et de la théorie d'hydratation de Robinson et Bates appliquée sur les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ). Il apparaît dès lors qu'il est possible d'estimer raisonnablement le potentiel de jonction entre ces solutions et la solution de référence  $\text{KCl}$  3 moles. $\text{L}^{-1}$  et qu'une détermination de pH à partir des mesures de potentiel peut donner des valeurs fiables de pH ( $\text{pH}_{\text{T}}$ ). A partir des valeurs de  $\text{pH}_{\text{T}}$  des coefficients d'activité des protons ont pu être déterminés et comparés entre eux et à ceux trouvés pour les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) par la théorie d'hydratation des ions de Robinson et Bates. Il a été constaté pour la force ionique  $I \geq 2$  moles. $\text{L}^{-1}$  les coefficients d'activité du proton pour les solutions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ) ne sont pas significativement différents de ceux du proton pour les solutions ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) tandis qu'ils sont légèrement différents pour  $I \leq 1$  mole. $\text{L}^{-1}$ . Le comportement de ces coefficients d'activité les uns envers les autres pourrait s'expliquer sur base des interactions entre les ions des électrolytes en solution



eux même (associations ioniques possibles) ou avec les molécules constituant le solvant (hydratation des ions par les molécules d'eau).

Même si la théorie d'hydratation de Robinson et Bates appliquée aux solutions binaires (HCl, KCl) suppose que les ions chlorures ne sont pas hydratés et que ces chlorures ne sont pas associés, il apparaît que l'échelle opérationnelle de pH se basant sur les solutions standards à basse force ionique  $I \leq 0.1 \text{ mole.L}^{-1}$  donne des résultats fiables quand on mesure les pH des solutions aqueuses binaires (HCl, KCl), (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) de grande force ionique  $0.1 \text{ mole.L}^{-1} \leq I \leq 3 \text{ moles.L}^{-1}$  et dont la concentration en acide ne dépasse pas 2.5% de la force ionique totale.

Il est néanmoins utile de signaler que les mesures de pH opérationnelles faites après un calibrage avec 3 solutions standard habituelles ou avec 2 solutions standards de force ionique adaptée qualitativement et quantitativement donne de bien plus fiables résultats que ceux obtenus lorsque les mesures sont faites après calibrage avec 2 solutions standard habituelles.

Pour obtenir des résultats encore plus fiables il conviendrait :

- d'utiliser les solutions standard avec une incertitude  $U(\text{pHs}) < 0.02 \text{ pH}$
- de préparer et standardiser les solutions standard ou tampons de force ionique adaptée en suivant les recommandations du NIST et de l'IUPAC qui utilisent la cellule de Harned pour attribuer des valeurs de pHs aux solutions standard ou tampon.
- d'étudier les phénomènes d'associations ioniques qui probablement se passent en solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) et (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>).

Du moment que les électrolytes se comportent de façon différente en solutions aqueuses et que chaque électrolyte influence différemment les coefficients d'activité des autres électrolytes en solution, une étude plus étendue se portant sur plusieurs solutions binaires d'électrolytes permettrait de tirer des conclusions plus générales quand à la fiabilité de l'échelle opérationnelle de pH à basse force ionique lors des mesures de pH faites sur les solutions de grande force ionique et de grande acidité.

#### ***IV. Summary and general conclusions***

The main objective of this work is to control the usefulness of the habitual NIST operational pH scale for pH measurements in aqueous solutions of high ionic strengths ( $I \geq 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) and great acidity ( $\text{pH} \leq 3.8$ ).

Use was made of a combined pH glass electrode (CGE) in the conditions of an ordinary laboratory making routine pH measurements.

A potentiometric study was made on binary aqueous solutions (HCl, KCl), (HCl, KNO<sub>3</sub>) and (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) at constant ionic strength  $0.1 \leq I \leq 3 \text{ mol.L}^{-1}$  and HCl or HNO<sub>3</sub> concentration between 0.2 and 2.5% of the total ionic strength. The pH measurements in these solutions were done on the basis of the NIST operational scale with  $I \leq 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  after a two and three point calibration procedure ( $\text{pH}_{\text{ob2}}$  and  $\text{pH}_{\text{ob3}}$ ).

Using the Nernst and the Henderson equation on emf measurements, a value of pH ( $\text{pH}_{\text{ex}}$ ) was deduced.

The ionic hydration theory of Robinson and Stokes as adapted by Robinson and Bates for unassociated binary solutions with a common unhydrated anion has been used to calculate a theoretical pH for solutions (HCl, KCl). Because of a lack of some theoretical parameters the Robinson and Bates theory is not applicable to (HCl, KNO<sub>3</sub>) and (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) solutions.

The similarities between chloride and nitrate ions (same ionic hydration radius of 300 pm, limiting ionic conductivity of the same order of magnitude) enabled to calculate an effective liquid junction potential between (HCl, KNO<sub>3</sub>) and (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) solutions and the reference electrolyte of the CGE (KCl 3 mol.L<sup>-1</sup>). Since a good approximation of liquid junction was possible, using of the Nernst equation the mi-theoretical mi-experimental pH values ( $\text{pH}_{\text{T1}}$  and  $\text{pH}_{\text{T2}}$ ) were evaluated for solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) and (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>).

The values  $\text{pH}_{\text{ob2}}$ ,  $\text{pH}_{\text{ob3}}$ ,  $\text{pH}_{\text{ex}}$  were compared to the  $\text{pH}_{\text{RB}}$  or  $\text{pH}_{\text{T1}}$ ,  $\text{pH}_{\text{T2}}$  thus yielding  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$ ,  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  and  $\text{dpH}_{\text{ex}}$  respectively.

The difference  $\text{dpH}_{\text{ob}}$  represent the residual liquid junction potential (equation (2.4.3) and  $E_{\text{jx}} \neq E_{\text{js}}$ ) between the unknown solution and the standard solutions).

This difference has a quantitative origin (difference in ionic strength) and a qualitative origin (difference in the chemical composition). This has been proved experimentally for (HCl, KCl) solutions at  $I = 3$  and  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  for which  $0.03 \leq \text{dpH}_{\text{ob2}} \leq 0.04 \text{ pH}$ . Adapted standard solutions with ionic strength of  $I = 3$  and  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  have been prepared and used to calibrate the pH meter – CGE system. This leads to  $\text{dpH}_{\text{ob2 (I)}} \leq 0.01 \text{ pH}$  and confirms that adapting a standard solution qualitatively (with the KCl added) and quantitatively (same ionic strength between unknown and standard solutions) contributes to a diminution of the residual liquid junction potential.

A rigorous assessment of the uncertainties on the measured and calculated pH values is necessary to appreciate fully the meaning of the dpH values. For all solutions  $\text{dpH}_{\text{ob2}}$ ,  $\text{dpH}_{\text{ob3}}$  and  $\text{dpH}_{\text{ob2 (I)}}$  are within the calculated uncertainties  $U(\text{pH}_{\text{ob2}})$ ,  $U(\text{pH}_{\text{ob3}})$   $U(\text{pH}_{\text{ob2 (I)}})$  for a coverage factor of 2 and it may be concluded that the pH values measured operationally  $\text{pH}_{\text{ob2}}$ ,  $\text{pH}_{\text{ob2(I)}}$  and  $\text{pH}_{\text{ob3}}$  are reliable and correspond to the proton activity within the limit of the uncertainties.

For one solution the calculated uncertainties being in the order  $U(\text{pH}_{\text{ob3}}) < U(\text{pH}_{\text{ob2 (I)}}) < U(\text{pH}_{\text{ob2}})$ , the reliability of the measured pH values is of the order  $\text{pH}_{\text{ob3}} > \text{pH}_{\text{ob2 (I)}} > \text{pH}_{\text{ob2}}$ .

All  $\text{dpH}_{\text{ex}}$  values are not within the limit of the calculated uncertainties  $U(\text{pH}_{\text{ex}})$ . In fact using the Henderson and Nernst equation to calculate the pH from the measured emf values gives unreliable results for very acidic solution of low ionic strength.

From the reference values  $\text{pH}_{\text{T1}}$  and  $\text{pH}_{\text{T2}}$  determined respectively for (HCl,  $\text{KNO}_3$ ) and ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ), activity coefficients  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T1})}$  and  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$  were derived and compared with  $\gamma_{\text{H}^+(\text{RB})}$  calculated from the ionic hydration theory for (HCl, KCl) solutions. On the basis of the calculated uncertainties on these activity coefficients  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T1})}$  is not significantly different from  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$  at  $I \geq 2 \text{ mol. L}^{-1}$  while a slight difference was observed at  $I \leq 1 \text{ mol. L}^{-1}$ . The behavior of  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T1})}$  and  $\gamma_{\text{H}^+(\text{T2})}$  may be explained taking into account the mutual interaction of the electrolyte ions (possible association) or the interaction between these ions and the solvent molecules (ionic hydration).

Even though the ionic hydration theory of Robinson and Bates applied on (HCl,KCl) solutions assumes the chloride ions unhydrated and without association; it can be set that for routine pH measurements, the operational pH scale with  $I \leq 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  is useful when measuring the pH of aqueous binary solutions (HCl,KCl), (HCl, KNO<sub>3</sub>) and (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) with  $0.1 \leq I \leq 3 \text{ mol.L}^{-1}$  and of HCl or HNO<sub>3</sub> concentration varying from 0.2 to 2.5% of the total ionic strength.

It is nevertheless important to note that  $\text{pH}_{\text{ob3}}$  and  $\text{pH}_{\text{ob2 (I)}}$  are more reliable than  $\text{pH}_{\text{ob2}}$ .

A further reduction of uncertainties requires:

- the use of standard or buffer solutions with  $U(\text{pHs}) < 0.02 \text{ pH}$
- a preparation of the standard or buffer of the “adapted ionic strength” according NIST and IUPAC recommendations i.e. using the Harned cell when attributing pHs values.
- a study of the probable ionic association in solutions (HCl, KNO<sub>3</sub>) and (HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>).

Since electrolytes exert a specific influence on the activity coefficients of all other solutes, an expended study on a number of mixtures should permit to draw more general conclusion concerning the usefulness of the pH scale with  $I \leq 0.1 \text{ mol. L}^{-1}$  when measuring high ionic strength solutions with great acidity.

## ***Références bibliographiques***

- [1] H.Galster, pH measurement, VCH, 1991.
- [2] R.A. Robinson, R.H. Stokes, Electrolyte solutions, 2<sup>nd</sup> ed. London, Butterworth, 1959.
- [3] J.B. Hasted, Aqueous dielectrics, Chapman and hall London, 1973.
- [4] I. Prigogine, R. Defay, Thermodynamique chimique, Desoer, 1946.
- [5] J. Kielland, J. Amer. Chem. Soc., 59, **1937**, 1675-1678.
- [6] R.H. Stokes, R.A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 70, **1948**, 1870-1878.
- [7] D.A. Macinnes, J. Amer. Chem. Soc., 41, **1919**, 1086.
- [8] R.G. Bates, B.R. Staples, R.H. Robinson, Anal. Chem., 42(8), **1970**, 867-871.
- [9] I.M. Maksimova, N.N. Zatsepina, Russ. J. Phys. Chem., 43, **1969**, 570.
- [10] J.N. Brønsted, J. Amer. Chem. Soc., 44, **1922**, 877.
- [11] H.S. Harned, J. Amer. Chem. Soc., 48, **1926**, 326.
- [12] H.S. Harned, G. Åkerlöf, Physik.Z., 27, **1926**, 411.
- [13] H.S. Harned, Gancy, J. Phys.Chem., 62, **1958**, 627.
- [14] J.E. Hawkins, J. Amer. Chem. Soc., 54, **1932**, 4480.
- [15] H.S. Harned, M.A. Cook, J. Amer. Chem. Soc., 59, **1937**, 1890.
- [16] T.F. Owen, Cooke, J. Amer. Chem. Soc., 59, **1937**, 2273.
- [17] R.A. Robinson, R.G. Bates, Anal. Chem., 45(9), **1973**, 1666.
- [18] R.A. Robinson, R.G. Bates, Anal. Chem., 45(9), **1973**, 1684.
- [19] R.A. Robinson, W.C. Duer, R.G. Bates, Anal. Chem., 43(13), **1971**, 1862.
- [20] W. Nernst, Z. Physik. Chem., 4, **1889**, 129.
- [21] International union of pure and applied chemistry, Compte rendu conférence, Paris, 1954
- [22] G.N. Lewis, M. Randall, J. Amer. Chem. Soc., 43, **1921**, 1112.
- [23] D.I. Hitchcock, J. Amer. Chem. Soc., 50, **1928**, 2070.
- [24] N. Bjerrum, A. Unmack, Math.fys.Medd., 9, **1928**, 1.
- [25] J.N. Brønsted, Rec.Trav.Chim., 42, **1923**, 718.
- [26] J.N. Brønsted, Chem. Rev., 5, **1928**, 231.
- [27] T.M. Lowry, Chem. Ind.(London) 42, **1923**, 43.
- [28] G.N. Lewis, "Acids and bases" J. Franklin Inst. 226, **1938**, 293.

- [29] S.P.L. Sørensen, K.L. Linderstrøm, *Comp. Rend. Trav., Lab. Carlsberg*, 15, **1924**, 6
- [30] R.G. Bates, *Determination of pH (Theory and practice)*, John Wiley and Sons, 1964
- [31] DIN 19267: pH-Messung, Technische pufferlösungen, vorzugsweise zur Eichung von technischen pH-Meßanlagen. Beuth-verlag, Berlin, 1978.
- [32] H.S. Harned, Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions* 3<sup>rd</sup> ed., Reinhold Publishing corp., New York, N.Y, 1958.
- [33] A.G. Dickson, *J. Chem. Thermodyn.* 19, **1987**, 993.
- [34] R.G. Bates, E.A. Guggenheim, *Pure Appl. Chem.*, 1, **1960**, 163.
- [35] R.G. Bates, *Determination of pH*, John Wiley and Sons, 1973.
- [36] The measurements of pH – Definition, Standards and Procedures. IUPAC report of the working party on pH. Draft, July 2001.
- [37] F.G.K Baucke, *Anal. Bioanal. Chem.*, 374, **2002**, 772.
- [38] W.J. Hamer, S.F. Acree, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 32, **1944**, 215.
- [39] H.B. Hetzer, R.A. Durst, R.A. Robinson, R.G. Bates, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 81A, **1977**, 21.
- [40] H.P. Butikofer, A.K. Covington, *Anal. Chim. Acta.*, 108, **1979**, 179.
- [41] A. Madey, A. Rokosz, *Chem. Anal.(Warschau)* 21, **1976**, 31
- [42] A.K. Covington, R.G. Bates, R.A. Durst, *Pure Appl. Chem.*, 57(3), **1985**, 531
- [43] ASTM Method E70-52T, *Determination of the pH of aqueous solutions with the glass electrode.*, Philadelphia, Pa., 1952.
- [44] British Standard Institution, *Specification for pH scale*, London, 1961.
- [45] Japanese Industr. Standard Z8802, *Method for determination of pH*, Tokyo, 1958.
- [46] J.A. Christiansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, **1960**, 5517.
- [47] R.G. Bates, *Crit. Rev. Anal. Chemistry*, 10-11, **1980-1981**, 247.
- [48] A.K. Covington, Draft proposal document, ISO/TC 47/SC N60, October 1980
- [49] P.W. Linden, R.G. Torrington, D.R. William, *Analysis using glass electrode*, Open university press, 1984.
- [50] F.G.K Baucke, *Anal. Chem.*, 66, **1994**, 4519
- [51] F.G.K Baucke, R. Naumann, C. Alexander Weber, *Anal. Chem.*, 65, **1993**, 3244
- [52] R. Naumann, F.G.K Baucke, S.Spitzer, PTB report W-68, **1997**, 38.

- [53] R. Naumann, C. Alexander Weber, F.G.K Baucke, Fresenius J. Anal. Chem., 349, **1994**, 603.
- [54] J.N. Brønsted, Trans. Faraday. Soc., 23, **1927**, 430.
- [55] R.M. Pytchowicz, K. Johnson, Activity coefficient in electrolyte solution., Vol 1; R.M.Pytchowicz, Ed.,CRC Press, Boca Raton.
- [56] Handbook of chemistry and physics, Special student edition, David R. Lide, editor in chief; 74<sup>th</sup> ed. 1993-1994, CRC Press.
- [57] I. Kuselman, Rev. Anal.Chem., 19, **2000**, 217.
- [58] M. Valcárcel, A. Ríos, Trends. Anal. Chem., 18, **1999**, 570.
- [59] P. De Bièvre, PDP. Taylor, Metrologia., 34, **1997**, 67.
- [60] ISO (1993) Guide to expression of uncertainty in measurement, BIPM IEC JFCC ISO IUPAC OIML, ISO, Geneva.
- [61] EURACHEM/CITAC, Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2<sup>nd</sup> ed. Ellison SLR, M. Rösslein, A. Williams eds (2000).
- [62] J.Kragten, Analyst, 119, **1994**, 2161.
- [63] P. Spitzer, Accred. Qual. Assur., 6, **2001**, 55.
- [64] Ivo Leito, Lisi Strauss, Eve Koort, Viljer Pihl, Accred. Qual. Assur., 7, **2002**, 242
- [65] G. Meinrath, P. Spitzer, Microchim. Acta, 135, **2000**, 155.
- [66] J. Bagg, Electrochim. Acta, 35, **1990**, 361.
- [67] J. Bagg, Electrochim. Acta, 35, **1990**, 367.